

3 copies

MAY 12 1932

FOLGE, 1932, BAND 13, HEFT 3

ANNALEN DER PHYSIK

Gegründet 1799 durch F. A. C. Gren und fortgeführt durch L. W. Gilbert, J. C. Poggendorff, G. und E. Wiedemann, P. Drude, W. Wien

Der ganzen Reihe 405. Band

Kuratorium:

W. Gerlach	F. Paschen	M. Planck
R. Pohl	A. Sommerfeld	M. Wien

Unter Mitwirkung
der Deutschen Physikalischen Gesellschaft
herausgegeben von

E. GRÜNEISEN, Marburg/L.
M. PLANCK, Berlin

Mit 55 Abbildungen im Text



LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Im Jahre 1932 erscheinen die Bände 12, 13, 14 u. 15 mit je 8 Heften. Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM. 28.— zuzüglich RM. 1.20 für Porto bei direkter Zusendung für das Inland und RM. 2.— für das Ausland. In Ausnahmefällen Ergänzungshefte gegen besondere Berechnung. Redaktionsschluß am 20. April 1932.

In h a l t

	Seite
Otmar Schellenberg-Heidelberg, Zur Analyse der ultravioletten Emissionen der Erdalkaliphosphore. (Mit 5 Figuren)	249
W. Gerlach-München, Druckfehlerberichtigung	264
Hermann Fahlenbrach-Marburg (Lahn), Über die Variabilität der magnetischen Ionenmomente einiger Elemente der Eisenreihe. (Mit 23 Figuren)	265
Erich Schuch-Frankfurt a. M., Die Durchlässigkeit dünner Platin-schichten im Wellenlängenbereich von 0,25 bis 2,5 μ . (Mit 9 Figuren)	297
K. Sommermeyer-Greifswald, Die Energiebilanz der positiven Edelgassäule. (Mit 10 Figuren)	315
Rudolf Ritschl-Berlin-Charlottenburg, Eine lichtstarke Anregung von Spektren im elektrischen Vakuumofen durch Elektronenstoß kleiner Energie. (Mit 4 Figuren)	337
Karl F. Lindås-Åbo (Finnland), Über die elektrischen Eigen-schwingungen stabförmiger Leiter. (Mit 1 Figur)	358
Heinrich Bartels-Tübingen, Über den Umladungsquerschnitt von Wasserstoffmolekülen gegenüber langsamen Protonen. (Mit 3 Figuren)	373

Die Redaktion der Annalen wird von den auf der Titelseite genannten Herren besorgt. Es wird gebeten, Manuskripte an Herrn Geh.-Rat Prof. Dr. E. Grünelsen, Marburg/L., Mainzer Gasse 33, einzusenden.

Die Redaktion bittet, die Manuskripte druckfertig einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrucke jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung der Korrekturen an den Verlag auf dem besonderen Bestellzettel, welcher den Korrekturen beiliegt, vermerkt werden.

Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft können die Annalen zu einem Vorzugspreis beziehen.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Abhandlungen ist die Mitteilung beizufügen, daß eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuziehen). Da die Figuren in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes genau anzugeben, wo sie hingehören.

Bei den Zitaten wolle man die Abkürzungen der Zeitschriftentitel nach dem Verzeichnis wählen, welches jedem Jahrgang der „Physikalischen Berichte“ vorangestellt ist.

Seite
249
264
265
297
315
337
358
73

ge-
at
en.
in
zu

en,
eit
es
en

ie

d-
st
et.
it-
st.
b-
pt
en
n.
el
a-

A
5.

sch
der
so
die
die
der
gef
zah

(1)

dar
(ma
posi
bed

seri
höre
sorp
Mann

ultra
ob a
Ultri
setz
kannt
werd

ber.
Hand
An

ANNALEN DER PHYSIK

5. FOLGE, BAND 13, HEFT 3, APRIL 1932

Zur Analyse der ultravioletten Emissionen der Erdalkaliphosphore

Von Otmar Schellenberg

(Aus dem Physikalischen Institut der Universität Heidelberg)

(Mit 5 Figuren)

In neueren Untersuchungen¹⁾ konnte F. Schmidt, anschließend an die von Lenard aufgefundenen Bandenanalogenien der Erdalkaliphosphore²⁾ und sein eigenes Gesetz der Absorptionskantenserien³⁾ ein neues Gesetz für die Emissionen dieser Phosphore aufstellen. Dieses besagt, daß die Emissionen die gleichen serienmäßigen Anordnungen zeigen, wie sie bei der Absorption für die Dauererregungsstellen der Phosphore gefunden wurden. Nach diesem Gesetz sind die Schwingungszahlen maximaler erregender Absorption durch die Formel

$$(1) \quad v_n = \frac{K}{\sqrt{\epsilon}} \cdot \frac{1}{n^3}$$

darstellbar, wobei die Konstante K für jede einzelne Serie (man kennt deren bisher 6) charakteristisch ist, n eine ganze positive Zahl und ϵ die Dielektrizitätskonstante des Phosphors bedeutet.

Die Konstante K ist für die Absorptions- und Emissionsserien dieselbe, d. h. die beobachteten Emissionsbanden gehören zu denselben Serien wie die Banden erregender Absorption. Somit besteht ein sehr enger Zusammenhang zwischen Emission und Absorption bei den Erdalkaliphosphoren.

Es dürfte daher von Interesse sein, die Emissionen im ultravioletten Spektralgebiet zu untersuchen und zuzusehen, ob auch hier dieselbe Gesetzmäßigkeit besteht; denn die im Ultraviolet auftretenden Emissionen müssen, wenn das Gesetz ausnahmslos gilt, mit den aus früheren Messungen bekannten Stellen erregender Absorption übereinstimmen. Wir werden dies bestätigen können.

1) F. Schmidt, Ann. d. Phys. [5] 12, S. 211. 1932.

2) P. Lenard: Über Lichtemission und deren Erregung, Sitzungsber. d. Heid. Akad. d. Wissenschaften 1909.

3) F. Schmidt, Ann. d. Phys. 83, S. 213. 1927 und Wien-Harms: Handbuch der Experimentalphysik XXIII, 1. Teil. S. 304ff. 1928.

Es wurde bereits in einer früheren Arbeit¹⁾ darauf hingewiesen, daß die bisher im ultravioletten Spektralbereich gemessenen Emissionen, ebenso wie die des sichtbaren Gebietes, aus einer Überlagerung von Einzelbanden bestehen; sie wurden deshalb auch als „Bandenkomplexe“ bezeichnet. Im sichtbaren Gebiet wurden diese Bandenkomplexe mittels des Spektralphotometers in ihre einzelnen Banden zerlegt; es ergab sich eine befriedigende Übereinstimmung mit den bekannten Emissionen.²⁾

Über die Zerlegungen der ultravioletten Bandenkomplexe, die mit einem Zeisschen lichtelektrischen Photometer durchgeführt wurden, und die dabei gewonnenen Resultate soll vorliegende Arbeit berichten.

I. Durchführung der Versuche

Für die Photometrierung der ultravioletten Emissionsgebiete mittels des Zeisschen lichtelektrischen Photometers wurden die photographischen Spektralaufnahmen aus früheren Untersuchungen verwandt, die, soweit es sich als nötig erwies, durch Aufnahmen zum Teil neu hergestellter Präparate der bekannten Zusammensetzung ergänzt wurden. Wegen der Zusammenstellung der einzelnen Präparate und deren Herstellung kann daher auf die früheren Arbeiten verwiesen werden.³⁾

Bei der Auswertung der durch Photometrierung erhaltenen Kurven mußten vier wichtige Punkte berücksichtigt werden:

1. Für den vorliegenden Zweck kam es vor allem auf die *Lage der einzelnen Banden im Spektrum*, nicht aber auf ihre absoluten Intensitäten an. Die bei den Aufnahmen verwendete diskontinuierliche und intermittierende Erregung der Phosphore durch Zinkfunkenschein verbietet, über die Intensitäten irgendwelche Aussagen zu machen, um so mehr, als auch die Erregung der Phosphore nur durch diskrete Wellenlängenbezirke erfolgt, die mit den Zinkfunkensilben mehr oder weniger gut übereinstimmen. Die in den Kurven angegebenen Ordinaten geben deshalb nur das Verhältnis der Intensitäten der einzelnen Banden desselben Komplexes wieder.

Die genaue Lage der einzelnen Banden im Spektrum wurde bei der Photometrierung dadurch einwandfrei festgelegt, daß das auf allen Originalplatten aufgenommene Spektrum der Quarzquecksilberlampe auf jeder der Photometerplatten mit-

1) O. Schellenberg, Ann. d. Phys. [5] **11**. S. 94. 1931.

2) Wien-Harms, Handbuch der Experimentalphysik 23. 1. Teil. S. 28 ff. 1928.

3) O. Schellenberg, a. a. O. und Ann. d. Phys. **87**. S. 677. 1928.

registriert wurde. Bei Registrierung der Phosphoremission wurde ein etwa 2 cm breiter Streifen der Platte lichtdicht abgedeckt, auf welchen dann bei einer zweiten Registrierung das Spektrum der Quecksilberlampe aufgenommen wurde. Da es bei den Aufnahmen der Quecksilberlinien nur auf deren Lage ankam und die Linien sehr intensiv sind, genügten sehr kleine Ausschläge des Elektrometerfadens, um sie einwandfrei identifizieren zu können. Ein senkrecht zum Spektrum parallel verschiebbarer Schlitten leistete Gewähr dafür, daß bei der erforderlichen Verschiebung der Originalplatte, um beide Aufnahmen zu registrieren, keine seitlichen Verrückungen der Platte eintreten konnten. Durch eine Marke wurde einer eventuellen Verlagerung der Photometerplatte innerhalb der Kassette, die beim Auswechseln der zum Abdecken nötigen Papierstreifen eintreten konnte, Rechnung getragen. Dieses Verfahren erlaubte eine einwandfreie Wellenlängenbestimmung der einzelnen Kurvenpunkte.

2. Die Empfindlichkeit des Elektrometerfadens war so gewählt, daß die Ausschläge proportional der Schwärzung waren. Geprüft wurde diese Einstellung mittels speziell für diesen Zweck hergestellter Schwärzungsmarken, die mit einer lichtelektrischen Zelle geeicht waren. Die Schwärzungsmarken wurden durch verschiedene lange, diffuse Belichtung von photographischen Platten derselben Sorte, wie sie zu den Aufnahmen verwandt worden waren, hergestellt. Die Prüfung ergab einen linearen Verlauf und somit eine Gewähr für die relative Intensitätsangabe der einzelnen Banden zueinander. Vorausgesetzt ist hierbei, daß die Platten in sich homogen sind, was bei der verwandten Plattensorte wohl angenommen werden kann.¹⁾

3. Die Dispersion des Quarzspektralapparates wurde ebenfalls in Anrechnung gebracht; alle Kurven wurden auf gleiche Wellenlängen bzw. Schwingungszahlen umgerechnet.

4. Die wichtigste Korrektion war die Bestimmung der spektralen Empfindlichkeit der photographischen Platte. Um diese zu erhalten, wurde das kontinuierliche Spektrum des Nernstfadens aufgenommen, seine Schwärzungskurve ermittelt und das Resultat mit der nach der Plankschen Energieverteilungsformel errechneten Kurve verglichen. Die Strahlung des Nernstfadens kann, wie ja genügend bekannt ist, als schwarze Strahlung angenommen werden. Dabei zeigte sich, daß beide Kurven von kurzen Wellen $\nu = 1000 \cdot 10^{12} \text{ sec}^{-1}$ beginnend bis $\nu = 800 \cdot 10^{12} \text{ sec}^{-1}$ denselben Verlauf haben, während dann

1) Th. Matter, Spezialplatten für Sternaufnahmen.

mit steigender Wellenlänge eine zunehmende Abweichung auftritt derart, daß die Schwärzungskurve geringere Intensitäten anzeigen, als sie nach der berechneten Energieverteilung des Nernstfadens haben müßte. Durch Bestimmung des Verhältnisses der einander zugehörigen Ordinaten und Berücksichtigung dieses Reduktionsfaktors bei den einzelnen Photometerkurven wurden die endgültigen Schwärzungskurven der ultravioletten Bandenkomplexe erhalten.

Diese Kurven stellen den relativen Intensitätsverlauf der sich überlagernden ultravioletten Banden dar. Ein Beispiel ist in Fig. 1 wiedergegeben. Die punktierte Kurve ist unter Berücksichtigung der ersten drei Korrekturen gewonnen; die

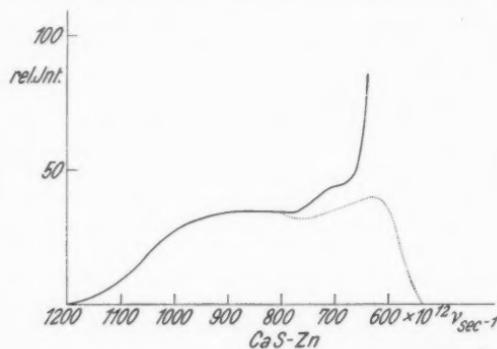


Fig. 1. Intensitätskurven eines Bandenkomplexes

ausgezogene Kurve wurde nach Berücksichtigung der spektralen Empfindlichkeit der photographischen Platte (Punkt 4) erhalten. Unterhalb $\nu = 800 \cdot 10^{12} \text{ sec}^{-1}$ haben beide Kurven denselben Verlauf.

II. Graphische Auswertung einer Photometerkurve

Bei den in früheren Untersuchungen im sichtbaren Spektralgebiet photometrisch ermittelten Intensitätsverteilungskurven der Bandenkomplexe wurde die Zerlegung in Einzelbanden jeweils unter dem Gesichtspunkt vorgenommen, daß die Emissionen der Erdalkaliphosphore verwaschene Linienemissionen sind. In seinen Vorstellungen über das Wesen der Lichtemission dieser Phosphore kam Lenard bereits im Jahre 1909 zu der Annahme¹⁾, daß der Emissionsvorgang analog dem der

1) P. Lenard, a. a. O.

auftritt
ten an-
Nernst-
lttnisses
htigung
rkurven
oletten

auf der
Beispiel
t unter
en; die

lichtemittierenden Atome ist. Somit muß die Intensitätsverteilungskurve der einzelnen Bande eine Gauss'sche Fehlerkurve sein.¹⁾ Die hiernach im sichtbaren Spektrum vorgenommenen Zerlegungen lieferten Ergebnisse, die mit den Beobachtungen weitgehend übereinstimmten. Auf Grund dieser Erfahrungen habe ich auch die für das ultraviolette Gebiet gefundenen Intensitätsverteilungskurven $I(\nu)$ als eine Überlagerung einer Anzahl von Fehlerkurven

$$I(\nu) = \sum_{\varrho=1}^r I_{\varrho}(\nu) = \sum_{\varrho=1}^r \bar{I}_{\varrho} e^{-\left(\frac{\nu - \nu_{\varrho}}{\alpha_{\varrho}}\right)^2/2}$$

aufgefaßt und die einzelnen Summanden auf graphischem Wege ermittelt, um die Lagen der einzelnen Maxima zu finden. Es seien dabei die einzelnen Fehlerkurven so nummeriert, daß $\nu_{\varrho} < \nu_{\varrho+1}$, also von links nach rechts. Auf die Berechtigung dieses Verfahrens werde ich im folgenden Abschnitt eingehen. Hier soll zunächst nur der Verlauf einer Zerlegung angegeben werden.

Betrachtet man z. B. den kurzweligen Anstieg irgendeiner Kurve, so sieht man in der Regel, daß der Verlauf fast vollständig den Anstieg einer Glockenkurve wiedergibt. Dies röhrt daher, daß hier gegenüber dem Summanden $I_1(\nu)$, der zu dem am weitesten links liegenden Intensitätsmaximum gehört, die folgenden Summanden $I_2(\nu) \dots I_r(\nu)$ noch verschwindend klein sind. Dieser aufsteigende Ast wurde daher soweit als zur ersten Bande zugehörig angenommen, als sich in seinem Verlauf keine größeren Abweichungen von der Glockenkurvenform zeigten. Bei der Schwingungszahl, wo die erste Abweichung auftrat, wurde der Schwerpunkt (= Schwingungszahl des Intensitätsmaximums) der ersten ultravioletten Bande angenommen und durch symmetrisches Umklappen um die Schwerpunktsachse $\nu = \nu_1$ die zweite Bandenhälfte ermittelt. Durch Differenzbildung $I(\nu) - I_1(\nu)$ der hierfür benötigten Ordinaten wurde der Anstieg der sich anschließenden Bande $I_2(\nu)$ erhalten. Auf die gleiche Weise konnte die gesamte Kurve zerlegt werden. Zu bemerken ist, daß sich bei einzelnen Phosphoren die kurzwelligste Bande $I_1(\nu)$ fast vollkommen getrennt von der da-

1) P. Borrisow, Ann. d. Phys. [5] 42, S. 1913; K. Steinbacher, Diss. Heidelberg 1927.

2) Es bedeuten hierbei: \bar{I}_{ϱ} die Intensität des Maximums, ν_{ϱ} die dazu gehörige Abszisse; α_{ϱ} ist ein Maß für die Halbwertsbreite einer Bande.

neben liegenden Bande $I_2(\nu)$ ausbildete und nur die äußersten Enden beider Banden sich überdeckten.

Es hat sich bei den vielen Kurven, die auf diese Weise in Einzelbanden zerlegt wurden, immer wieder gezeigt, daß dieses Verfahren zwangsläufiger ist, als es zunächst den Anschein hat. Wir haben bei den Kurven zwei Typen zu unterscheiden, solche, welche in sich abgeschlossen sind, und solche, bei welchen die Intensitätskurve am langwelligen Ende nicht zu Null herabsinkt. Der Grund dieses Verlaufes einzelner Kurven liegt darin, daß sich bei diesen Phosphoren die sichtbaren Emissionen direkt an die ultravioletten anschließen; diese registriert die photographische Platte nicht mehr, da im Grünen

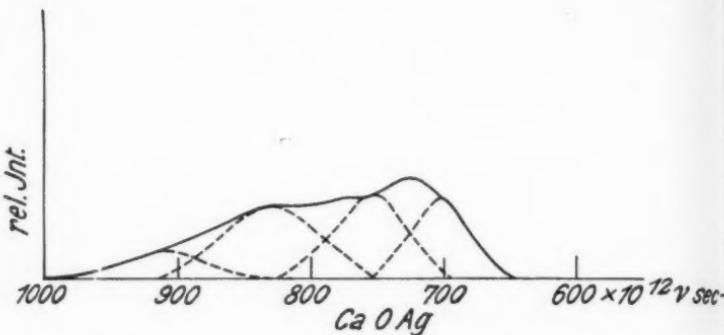


Fig. 2. Beispiel einer in sich abgeschlossenen Intensitätskurve

das bekannte Minimum ihrer Empfindlichkeit liegt. Die Zerlegungen wurden bei offenen Kurven bei $480 \mu\mu$ abgebrochen. Ein Beispiel einer geschlossenen Intensitätsverteilungskurve liefert die Fig. 2. Hierbei zeigte die Zerlegung eine vollkommene Aufteilung dieser Kurve in endlich viele Glockenkurven. Gerade, daß bereits nach endlich vielen Schritten als Rest eine einzelne Glockenkurve bleibt, scheint eine gute Stütze der angegebenen Zerlegungsmethode zu sein.

Schwieriger dagegen gestaltete sich eine Zerlegung der zweiten Type, welche in Fig. 3 wiedergegeben ist. Soweit sich hierbei das Maximum der kurzwelligsten Bande scharf ausprägte, lag für die Zerlegung schon ein gewisser Anhalt vor. Anders dagegen bei Kurven, bei denen dies nicht der Fall war. Hierbei scheint die Zerlegung auf mehrere Arten möglich; aber jetzt konnte die bisherige Kenntnis, welche durch

zahlreiche Messungen der erregenden Absorption genügend gesichert ist, benutzt werden.¹⁾ Denn nach dem durch Formel (1) gegebenen Gesetz müssen die im ultravioletten Spektrum liegenden Banden mit den Stellen erregender Absorption übereinstimmen.²⁾ Es wurde deshalb bei diesen Kurven als

Schwerpunkt der ersten Bande derjenige Punkt der Intensitätsverteilungskurve festgelegt, bei welchem nach dem Absorptionskantenseriengesetz die erste ultraviolette Bande zu erwarten war. Die unter dieser Annahme vorgenommene weitere Zerlegung ergab so befriedigende Ergebnisse, daß dieser Weg berechtigt erscheint.

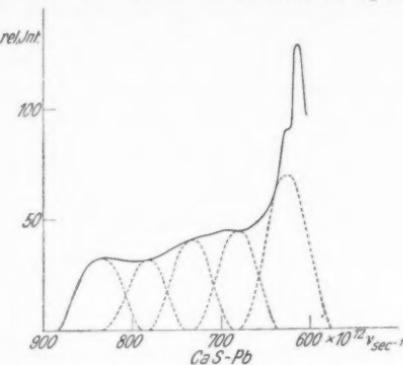


Fig. 3. Beispiel einer einseitig offenen Intensitätskurve

III. Nachweis der verwaschenen Linienemission der Phosphore

Bei der in Teil II beschriebenen graphischen Zerlegung wurde, wie bei allen früheren Untersuchungen, vorausgesetzt, daß die Emissionen der Erdalkaliphosphore verwaschene Linien sind. Ein exakter Nachweis dieser Annahme konnte bisher noch nicht erbracht werden, da es nicht möglich war, einzelne Banden isoliert zu erhalten. Alle bisher aufgenommenen Intensitätskurven sind die Überlagerung einer Anzahl von Einzelbanden. Ich habe deshalb eine neue Untersuchung begonnen mit dem Ziele, auf rein präparativem Wege eine Bandentrennung zu erhalten. Ein bemerkenswertes Ergebnis der noch im Gange befindlichen Untersuchung sind die in den Figg. 3 und 4 wiedergegebenen Kurven.³⁾ Diese Kurven sind aus einer Reihe von bereits vorliegenden Aufnahmen ausgewählt und zeigen deutlich, in welchem Umfang die Intensitätskurve einer

1) F. Schmidt, Ann. d. Phys. 83. S. 213. 1927.

2) F. Schmidt, a. a. O.

3) Auf die Zusammensetzung und Präparationsbedingungen dieser Phosphore werde ich in einer weiteren Arbeit eingehen.

einzelnen Bände als Fehlerverteilungskurve angesehen werden kann.

Fig. 4 gibt die Emission eines CaSBi-Phosphors wieder. Ausgezogen ist die Kurve, die durch Registrierung mit dem Photometer erhalten wurde. Wir haben hier scharf voneinander getrennte Emissionsstellen, deren Lagen quantitativ mit zwei Seriengliedern (IV. 12 und V. 8).¹⁾

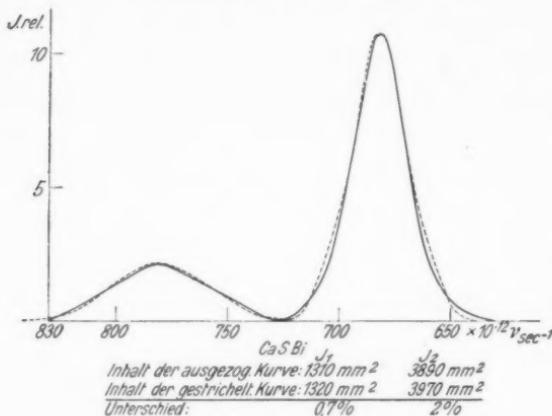


Fig. 4. Einzelbanden

Als Abszissen sind Schwingungszahlen aufgetragen; die Ordinaten geben im willkürlichen Maßstab das Verhältnis der beiden Bandenintensitäten zueinander.

Zu diesen Kurven wurden nun die idealen Gaussischen Fehlerkurven

$$J(\nu) = \bar{J} e^{-\left(\frac{\nu - \bar{\nu}}{\alpha}\right)^2}$$

konstruiert, die dieselbe maximale Intensität \bar{J} an derselben Stelle $\bar{\nu}$ und dieselbe Halbwertsbreite $d = 2(\nu - \bar{\nu})$ haben, bei denen also die Konstante $\alpha = \frac{d}{2\sqrt{\ln 2}}$ ist. Diese Gaussischen Fehlerkurven sind gestrichelt eingezeichnet. Man sieht, daß beide Kurven weitgehend den gleichen Verlauf haben. Die geringen Abweichungen, namentlich bei kleinen Intensitäten, können allein auf die Eigenschaften der photographischen Platte zurückgeführt werden, welche die Feinheiten, wie sie

1) F. Schmidt, Ann. d. Phys. [5] 12. S. 215. 1932.

nach der berechneten Kurve zu erwarten wären, wohl nie registriert werden wird. Dazu kommt ferner noch als nicht zu be seitigender Fehler die Trägheit des Elektrometerfadens. Die gute Übereinstimmung läßt wohl den Schluß berechtigt erscheinen, daß die Emissionen der Erdalkaliphosphore *verwaschene Linienemissionen* sind. Unter den einzelnen Kurven sind jeweils die Flächeninhalte beider zueinandergehörigen Kurven, weil sie im folgenden benötigt werden und der Unterschied derselben in Prozenten angegeben.

Ein weiteres Beispiel zeigt Fig. 5. Es ist dies die Emission eines nach dem neuen Verfahren hergestellten CaOBi-Phosphors. Dieser Phosphor liefert zwei sich überlagernde Banden,

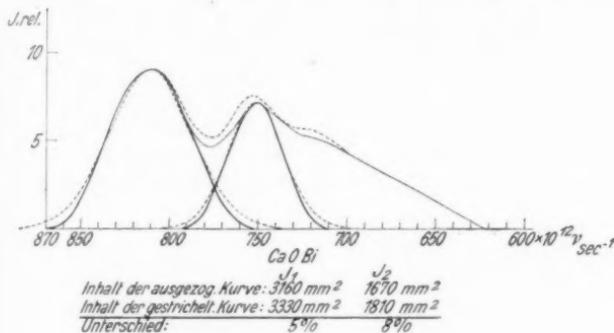


Fig. 5. Wenig überlagerte Banden

deren einzelne Maxima jedoch scharf voneinander getrennt liegen. Die Überschneidung findet nur bei kleinen Intensitäten statt. Auch hier ist die ausgezogene Kurve durch photometrische Registrierung erhalten. Soweit diese Kurve dünn gezeichnet ist, bildet sie die Summe aus beiden Einzelkurven. Bei etwa $\nu = 720 \cdot 10^{12} \text{ sec}^{-1}$ zeigt die Kurve $J(\nu)$ noch deutlich ein weiteres Maximum an, das für diese Untersuchung jedoch nicht weiter berücksichtigt wurde. Auch hier zeigen die einzelnen Kurven gute Übereinstimmung mit den nach der oben angegebenen Methode berechneten Fehlerkurven, die, wie auch ihre Summe, punktiert gezeichnet sind.

Soweit sich die einzelnen Glockenkurven scharf getrennt voneinander, wenn auch teilweise an den Enden sich überlagernd abbilden, ist die Zerlegung graphisch leicht durchführbar. Anders dagegen verhält es sich, wenn die Überlagerungen so stark ineinander greifen, daß sich die einzelnen

Bandenmaxima im Verlauf der Gesamtintensität nicht mehr sichtbar ausprägen, wie dies zum Beispiel bei der Kurve der Fig. 1 eintritt. In diesem Falle — wie natürlich auch im ersten — läßt sich die graphische Zerlegung des Abschnittes II folgendermaßen kontrollieren.

Die Intensitätskurve läßt sich darstellen in der Form

$$J(\nu) = \sum_{\varrho=1}^r J_{\varrho} e^{-\left(\frac{\nu-\nu_{\varrho}}{\alpha_{\varrho}}\right)^2}.$$

Die Anzahl r der Fehlerkurven muß dabei bekannt sein; wir entnehmen sie aus der graphischen Zerlegung. Führt man die Momente

$$M_n = \int_{-\infty}^{+\infty} J(\nu) \nu^n d\nu \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots)$$

ein, die in der vorliegenden Untersuchung aus der experimentell gefundenen Intensitätskurve durch Multiplikation mit ν^n und Integration der entstandenen Kurve mittels der Simpson'schen Formel berechnet wurden, so gelten für die Konstanten $J_{\varrho}, \nu_{\varrho}, \alpha_{\varrho}$ ($\varrho = 1, 2, 3, \dots, r$) die Bedingungsgleichungen¹⁾

$$(2) \quad M_n = \sum_{x=0}^n \binom{n}{x} \mu_x \sum_{\varrho=1}^r J_{\varrho} \cdot \alpha_{\varrho}^{n-x} \cdot \nu_{\varrho}^{n-x} \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots),$$

worin

$$\mu_x = \begin{cases} \sqrt{\pi} & \text{für } x = 0, \\ 0 & \text{für ungerades } x, \\ \left(\frac{1}{2}\right)^{x/2} (x-1) \cdot (x-3) \dots 3 \cdot 1 \cdot \sqrt{\pi} & \text{für gerades } x > 0. \end{cases}$$

Formel (2) lautet ausführlich für $n = 0, 1, 2$:

$$M_0 = \mu_0 (J_1 \alpha_1 + \dots + J_r \alpha_r),$$

$$M_1 = \mu_0 (J_1 \alpha_1 \nu_1 + \dots + J_r \alpha_r \nu_r) + \mu_1 (J_1 \alpha_1^2 + \dots + J_r \alpha_r^2),$$

$$M_2 = \mu_0 (J_1 \alpha_1 \nu_1^2 + \dots + J_r \alpha_r \nu_r^2) + 2 \mu_1 (J_1 \alpha_1^2 \nu_1 + \dots + J_r \alpha_r^2 \nu_r) + \mu_2 (J_1 \alpha_1^3 + J_2 \alpha_2^3 + \dots + J_r \alpha_r^3).$$

1) Vgl. G. Doetsch, *Ztschr. f. Phys.* **49**, S. 709. 1928. Die Formeln bei Doetsch beziehen sich auf den Spezialfall $\alpha_1 = \alpha_2 = \dots = \alpha_r$, d. h. den Fall, daß die einzelnen Fehlerkurven dieselbe Halbwertbreite haben. Für den Hinweis auf diese Arbeit und viele wertvolle Ratschläge habe ich Hrn. Privatdozent Dr. Max Müller vom Mathematischen Institut der Universität Heidelberg besonders Dank zu sagen. — *Zusatz bei der Korrektur am 6. Februar 1932:* Kürzlich hat Hr. E. Lonn die für unser physikalisches Problem wichtige Tatsache bewiesen, daß die Zerlegung einer Intensitätskurve in ihre Komponenten nur auf eine einzige Art möglich ist. Hrn. Lonn's Untersuchung soll in der Zeitschrift für Physik erscheinen.

Man ersieht, daß zwecks Festlegung einer Kurve $3 \cdot r$ Momente zu berechnen sind. Da es sich bei den hier zu zerlegenden Kurven immer um eine größere Zahl r sich überlagernder Glockenkurven handelt, so wäre der Weg der rechnerischen Bestimmung der einzelnen Größen J_ϱ , ν_ϱ , α_ϱ mühsam und ungenau, zumal da die Berechnung der einzelnen Momente nach der Simpsonschen Regel nur einen angenäherten Wert liefert, und dieser Wert bei den höheren Momenten immer unsicherer wird. Es erschien daher angebracht, sich darauf zu beschränken, die aus der graphischen Zerlegung entnommenen einzelnen Werte für J_ϱ , ν_ϱ , α_ϱ ; in die rechte Seite der Gl. (2) einzusetzen und die so berechneten Zahlen mit den mittels der Simpsonschen Regel ermittelten ersten drei Momenten zu vergleichen. Ist die Zerlegung richtig, so müssen beide Werte miteinander übereinstimmen. Die Berechnungen wurden zunächst für die in den Figg. 4 und 5 wiedergegebenen Kurven durchgeführt; die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Phosphor	Bande $\mu\mu$	M_0		M_1		M_2	
		a	b	a	b	a	b
CaSBi	440	4000	4080	19150	19600	96400	100800
"	386	1310	1320	6597	6600	39189	38984
CaOBI	{ 400 }	4675	4660	30530	30390	230000	238000
	{ 370 }						

a: nach Simpsonscher Regel berechnet.

b: mit den aus den Kurven für J_ϱ , x_ϱ , α_ϱ entnommenen Werten berechnet.

In der folgenden Tab. 2 sind die zu den Kurven mit mehreren sich überlagernden Einzelbanden zugehörigen Momente berechnet. Ausgewählt wurden diese Kurven aus einer großen

Tabelle 2

Phosphor	Zahl der Banden	M_0		M_1		M_2	
		a	b	a	b	a	b
CaOBI	2	1070	1100	2200	2100	6050	5700
CaOFe	3	975	1000	3150	3500	18800	18600
CaOAg	4	600	620	2300	2600	11000	13700
CaSFe	8	1360	1390	12000	12100	105000	112000
CaS-CaOAg	12	2300	2500	19000	18300	140000	180000

a: nach Simpsonscher Regel berechnet.

b: mit den aus den Kurven für J_ϱ , x_ϱ , α_ϱ erhaltenen Werten berechnet.

Zahl unter dem Gesichtspunkte, die Berechnung für Kurven mit verschiedenen vielen Einzelbanden durchzuführen. Die Übereinstimmung der einzelnen Werte ist befriedigend, die größeren Abweichungen bei den Phosphoren mit 8 und mehr Banden dürfen nicht verwundern, da hier die Momentenbestimmung mit wachsendem v nach beiden Methoden ziemlich ungenau wird.

IV. Ergebnisse

In den folgenden 5 Tabellen sind die Ergebnisse zusammengestellt, die nach der in den vorangehenden Abschnitten einzeln besprochenen Zerlegungsmethode an den ultravioletten Emissionen gewonnen worden sind. Die Zusammenstellung erfolgt nach den Grundmaterialien geordnet, wobei bei allen Tabellen in der ersten Zeile die zugegebenen Schwermetalle vermerkt sind. In den darunterstehenden Reihen sind die spektralen Lagen der aufgefundenen Banden und daneben die Serienglieder, denen diese Banden zugehören, eingetragen. Die an den Calciumsulfidphosphoren gewonnenen Ergebnisse enthält Tab. 3, die an Strontiumsulfidphosphoren gewonnenen Ergebnisse Tab. 4.

Tabelle 3¹⁾
Calciumsulfidphosphore. Emissionsbanden

Eisen		Zink		Silber		Antimon		Blei	
$\lambda \mu\mu$	Serie								
480	III. 14								
454	IV. 13	454	IV. 13	438	V. 8	454	IV. 13	440	V. 8
415	III. 13	415	III. 13	415	III. 13	440	V. 8	410	III. 13
386	IV. 12	382	IV. 12	368	—	415	III. 13	384	IV. 12
368	—	350	III. 12	335	V. 7	386	IV. 12	360	—
352	III. 12	320	I. 7	320	I. 7	366	—	—	—
335	V. 7	295	III. 11	284	VI. 6	—	—	—	—
322	I. 7	278	II. 9	260	IV. 10	—	—	—	—
278	II. 9	—	—	—	—	—	—	—	—

Bei allen diesen Phosphoren konnten alle aufgefundenen Emissionsstellen mit einer Ausnahme mit den Seriengliedern übereinstimmend gefunden werden. Diese eine Emissionsstelle, die sowohl bei den CaS-, wie auch bei den SrS-Phosphoren in verschiedenen Fällen auftritt, konnte durch die Untersuchung der Calciumoxydphosphore für die Calciumsulfid-

1) Die einzelnen Serienglieder lassen sich nach Formel (1) berechnen, wobei für die einzelnen Serien die Konstante folgende Werte hat:

$$K_I = 130 \cdot 10^{15}; \quad K_{II} = 248 \cdot 10^{15}; \quad K_V = 124 \cdot 10^{15}; \\ K_{III} = 348 \cdot 10^{15}; \quad K_{IV} = 318 \cdot 10^{15}; \quad K_{VI} = 108 \cdot 10^{15}.$$

Kurven
e Über-
röberen
Banden
ung mit
u wird.

se zu-
chnitten
ioletten
stellung
i allen
metalle
nd die
ben die
en. Die
se ent-
nen Er-

lei
Serie
III. 14
V. 8
III. 13
IV. 12
—
—
—
—
—

ndenen
liedern
ssstelle,
phoren
Unter-
sulfid-

(1) be-
olgende

Tabelle 4
Strontiumsulfidphosphore. Emissionsbanden

Eisen		Silber		Blei	
$\lambda \mu\mu$	Serie	$\lambda \mu\mu$	Serie	$\lambda \mu\mu$	Serie
466	IV. 13	492	III. 14	466	IV. 13
425	III. 13	451	V. 8	432	I. 8
396	IV. 12	422	III. 13	394	IV. 12
376	—	394	IV. 12	380	—
349	II. 10	370	—	326	I. 7
325	I. 7	—	—	—	—

Tabelle 5
Calciumoxydphosphore. Emissionsbanden

Eisen $\lambda \mu\mu$	Kupfer $\lambda \mu\mu$	Zink $\lambda \mu\mu$	Silber $\lambda \mu\mu$	Wismut $\lambda \mu\mu$
435	465	400	430	414
440	438	370	400	378
370	400	330	360	—
272	370	—	325	—
—	326	—	—	—
—	302	—	—	—
—	270	—	—	—

phosphore eindeutig erklärt werden, und es darf wohl für die Strontiumsulfidphosphore dieselbe Erklärung als richtig angenommen werden. Es ist aus der Tab. 5 zu ersehen, daß diese Emissionsstelle eine CaO-Bande ist. Bei der Herstellung des Calciumsulfids oder des Strontiumsulfids wird es sich nie vermeiden lassen, daß noch Spuren von CaO bzw. SrO in dem Sulfid zurückbleiben werden. Dadurch ist aber bei Präparation immer die Möglichkeit für die Ausbildung einiger Oxydzentren gegeben, welche sich durch diese Emissionsstellen anzeigen. Alle anderen Emissionen zeigen eine soweitgehende Übereinstimmung mit den Gliedern der Bandenserien, daß durch diese Untersuchungen bewiesen sein dürfte, daß *bei den Erdalkaliphosphoren die Absorptionen und Emissionen an den gleichen Stellen im Spektrum liegen* und somit *denselben Gesetzen folgen*.¹⁾

In der Tab. 5 sind die gefundenen Emissionsstellen der Calciumoxydphosphore eingetragen. Obwohl für diese Phosphore noch keine die Absorption und Emission umfassende Gesetze bekannt sind, findet man bei Betrachtung der Tabelle doch auch hier eine sehr regelmäßige Wiederkehr derselben

1) F. Schmidt, a. a. O.

Emissionsstellen bei den verschiedenen Schwermetallen, ohne eine Abhängigkeit von den letzteren feststellen zu können.

Untersuchungen, ob zwischen den Emissionen bei den Calciumsulfid- und Calciumoxydphosphoren irgendwelche Zusammenhänge bestehen, brachte das in der folgenden Tab. 6 wieder gegebene sehr wichtige Resultat. Berechnet man nämlich die absoluten Wellenlängen λ_0 beider Phosphorarten aus den experimentell erhaltenen Wellenlängen λ nach der Beziehung

$$\lambda_0 = \frac{\lambda}{\sqrt{\epsilon}},$$

wobei ϵ die Dielektrizitätskonstante des betreffenden Grundmaterials ist, so findet man eine weitgehende Übereinstimmung der einzelnen Werte, woraus man schließen kann, daß für beide Phosphorarten die gleichen Seriengesetze gelten. Die verschiedenen Lagen im Spektrum sind nur durch die verschiedenen DK der beiden Grundmaterialien bedingt. Für die Calciumoxydphosphore wurde als DK der Wert von 7,20 eingesetzt, welcher nach Messungen von F. Schmidt ein gesicherter Mittelwert ist.¹⁾

Tabelle 6
Absolute Wellenlängen der Bandenschwerpunkte
der CaS- und CaO-Phosphore

Bandenserien									
II	Sulfid	78	—	98	—	—	121	—	146
	Oxyd	—	—	—	—	—	121	—	—
III	Sulfid	—	—	—	103	—	121	—	147
	Oxyd	—	—	—	101	—	121	—	149
IV	Sulfid	78	—	94	—	113	—	136	—
	Oxyd	—	—	—	—	112	—	134	—
V	Sulfid	—	86	—	99	—	—	137	—
	Oxyd	—	—	—	100	—	—	138	—
									174
									173

In der letzten Tab. 7 sind noch die Ergebnisse mitgeteilt, die bei der photometrischen Ausmessung der Mischphosphore aufgefunden worden sind (1 g CaS und 1 g CaO).²⁾ Diese Phosphore zeigen einen sehr großen Bandenreichtum, der sich daraus erklären läßt, daß sich beide Zentren, sowohl die der Sulfid- als auch der Oxydbanden in gleicher Wahrscheinlichkeit und unabhängig voneinander ausbilden können. Diese Möglichkeit zeigt sich voll und ganz bestätigt, denn es konnten nur

1) F. Schmidt, Ann. d. Phys. **64**, S. 713. 1921.

2) O. Schellenberg, Ann. d. Phys. [5] **11**, S. 94. 1931.

Tabelle 7
Emissionsbanden der Mischphosphore [1 g CaS + 1 g CaO]
0 = Calciumoxydbanden

Mangan $\lambda \mu\mu$	Eisen Serie	Kupfer $\lambda \mu\mu$	Zink Serie	Silber $\lambda \mu\mu$	Blei Serie	Wismut $\lambda \mu\mu$
480 III. 14	480 III. 14	480 III. 14	465 0	480 III. 14	480 III. 14	465 0
465 0	454 IV. 13	465 0	453 IV. 13	465 0	454 IV. 13	454 IV. 13
440 V. 8	440 V. 8	454 IV. 13	440 V. 8	454 IV. 13	440 V. 8	440 V. 8
420 I. 8	420 I. 8	440 V. 8	420 I. 8	440 V. 8	415 III. 13	420 I. 8
400 0	400 0	430 0	400 0	420 I. 8	386 IV. 12	386 IV. 12
374 0	386 IV. 12	420 I. 8	386 IV. 12	400 0	370 0	370 0
335 V. 7	370 0	415 III. 13	368 0	386 IV. 12	360 0	360 0
—	360 0	400 0	344 II. 10	370 0	352 III. 12	352 III. 12
—	344 II. 10	386 IV. 12	321 I. 7	352 III. 12	335 V. 7	335 V. 7
—	321 I. 7	370 0	295 III. 11	335 V. 7	320 I. 7	—
—	—	352 III. 12	—	321 I. 7	302 0	—
—	—	325 0	—	—	295 III. 11	272 0
—	—	302 0	—	—	—	—
—	—	276 0	—	—	—	—

solche Banden aufgefunden werden, die einem der entsprechenden Grundmaterialien zugehören. Neue Emissionsstellen treten bei Mischphosphoren nicht hinzu.

Aus diesem Ergebnis läßt sich noch ein weiterer sehr bemerkenswerter Schluß ziehen, der einer direkten experimentellen Bestimmung wohl kaum zugänglich sein dürfte. Die bisher an den reinen Phosphoren gemessenen und dem gesamten Phosphormaterial zugeschriebene Dielektrizitätskonstante ist eine für die einzelnen Zentren charakteristische Größe, die unabhängig von dem sie umgebenden Füllmaterial erhalten bleibt. Die DK des gesamten Phosphors kann durch das vorhandene, nicht als Zentrum ausgebildete Sulfid bzw. Oxyd wohl vergrößert oder verkleinert sein, die DK der Zentren bleibt davon unbeeinflußt. Denn wäre dies nicht der Fall, so müßte bei den ultravioletten Banden der Mischphosphore eine Verschiebung ihrer spektralen Lage festzustellen sein, was jedoch bei keinem Versuche eingetreten ist. Dieses Ergebnis der Erhaltung der DK für die einzelnen Zentren, das bei den Mischphosphoren festgestellt werden konnte, dürfte bei ähnlichen Fällen wohl zu berücksichtigen sein.

Zusammenfassung

Aus den in den einzelnen Abschnitten eingehend besprochenen Untersuchungen wurden nachstehende wichtige Ergebnisse erhalten:

1. Durch ein geeignetes Präparationsverfahren können Emissionsbanden der Phosphore getrennt werden; aus ihrer Gestalt kann geschlossen werden, daß die Emissionen der Erdalkaliphosphore verwaschene Linienemissionen sind.

2. Für die verschiedenen untersuchten Phosphore konnte gefunden werden, daß alle ihre Emissionen sich dem Seriengesetz von F. Schmidt einordnen.

3. Zwischen den Emissionen der CaS- und CaO-Phosphore besteht ein enger Zusammenhang. Ihre absoluten Wellenlängen stimmen miteinander überein. Das besagt: *Die Emissionen der Oxydphosphore folgen die gleichen Seriengesetze wie die der Sulfidphosphore.*

4. Mischphosphore emittieren nur an Stellen, an denen eine ihrer Komponenten emittiert.

5. Die Dielektrizitätskonstante ist eine für die einzelnen Zentren charakteristische Größe, welche unabhängig ist von dem im Phosphor vorhandenen Füllmaterial.

Zum Schluß sei es mir gestattet, Hrn. Prof. Dr. F. Schmidt für sein Interesse und seine Ratschläge bei der Durchführung dieser Untersuchung zu danken.

Auch danke ich Hrn. cand. phys. H. Nitka, welcher mich bei der Durchführung der einzelnen Berechnungen eifrigst unterstützte.

Der Notgemeinschaft deutscher Wissenschaft und der Helmholtz-Gesellschaft habe ich für die Überlassung des Zeisschen lichtelektrischen Photometers zu danken.

(Eingegangen 23. Dezember 1931)

Druckfehlerberichtigung

zu W. Gerlach, Ferromagnetismus und elektrische Eigenschaften.
4. Mitt. Ann. d. Phys. [5] 12. S. 849. 1932.

Auf Seite 851, 8. Zeile von unten, sind die Worte „dem Quadrat“ zu streichen, wie sich aus dem ganzen Inhalt der Arbeit ergibt (z. B. S. 850, Zeile 13ff., Zusammenfassung Punkt 1).

(Eingegangen 4. März 1932)

Über die Variabilität der magnetischen Ionenmomente einiger Elemente der Eisenreihe

Von Hermann Fahlenbrach

(Mit 23 Figuren)

Einleitung

1. Die experimentelle Bestimmung der magnetischen Ionenmomente gründet sich auf die klassische Langevinsche Theorie oder auf ihre Fortführung durch P. Weiss. Curiesches und Weissches Gesetz [$\chi \cdot T = C$ und $\chi \cdot (T - \Theta) = C$; χ spez. Suszeptibilität, T absolute Temperatur, Θ und C Konstanten] sind die Ergebnisse dieser Theorie. Das Moment M wird aus der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität, aus der Konstanten C , erschlossen

$$(1) \quad M = \sqrt{3 R \cdot C \cdot m}$$

(R = absolute Gaskonstante, m = Molekulargewicht). Bei Anwendung der Weissschen Theorie zur Berechnung der magnetischen Momente ist ein gewisser Zweifel nicht zu unterdrücken. Die Einführung eines „molekularen Feldes“ für die magnetische Wechselwirkung der Atome lässt keine anschauliche Deutung der negativen Θ -Werte zu, die in vielen Fällen experimentell gefunden wurden. Gerade in der vorliegenden Arbeit konnte Θ bis zu $-200^\circ K$ ermittelt werden.

2. Die moderne theoretische Errechnung des Moments fußt auf den spektroskopischen Daten des Ions (den Quantenzahlen). Zum Vergleich zwischen Theorie und Experiment ist es notwendig, die Richtungsquartelung zu berücksichtigen, die den Langevinschen Ansatz (1) (kontinuierliche Richtungsverteilung) modifiziert. Es ist jedoch üblich geworden, die Messungen nach (1) auszuwerten und dafür die theoretischen Momentwerte auf die „scheinbaren Momente“ von (1) umzurechnen.

3. Bei der experimentellen Bestimmung der magnetischen Momente der Elemente der Eisenreihe in Lösungen machte man früher¹⁾ eine Annahme, die sich als unzulässig heraus-

1) B. Cabrera, J. Guzmann u. E. Moles, An. Soc. Esp. Fis. Quim. 12. S. 121. 1914; B. Cabrera, Journ. Chim. Phys. Genf 16. S. 461. 1918 (eine eingehende Zusammenfassung der Ionenmomente); E. D. Bruins, Akad. Amsterdam 18. S. 246. 1915; L. Brant, Phys. Rev. 17. S. 678.

gestellt hat. Die Suszeptibilität wurde nur bei einer Temperatur gemessen und, ohne die Temperaturabhängigkeit experimentell festzulegen, zur Errechnung des Moments das Curie'sche Gesetz verwandt. Die Unhaltbarkeit dieses Verfahrens konnte bereits von Chatillon¹⁾ für das Co^{++} -Ion und von Cabrera und Dupérier²⁾ für Mn^{++} -Ionen gezeigt werden. Bei Bestimmung des Temperaturverlaufs der Suszeptibilität ergaben sich von 0 verschiedene Θ -Werte.

4. Aufgabe der vorliegenden Arbeit war, allgemein die Frage klären zu helfen, wie weit die magnetischen Momente der Ionen Co^{++} , Ni^{++} , Fe^{+++} eindeutig aus Lösungen bestimmbar sind. Ausgangspunkte der Arbeit waren Versuche von Blumenthal und Vogt³⁾ im hiesigen Institut, die für Co^{++} die Abhängigkeit der Suszeptibilität vom Lösungsmittel und den Zusammenhang zwischen Farbe und Paramagnetismus untersuchten. Ihre Versuche sind jedoch nur bei einer Temperatur gemacht und daher unvollständig.

Experimentelle Untersuchungen

Die magnetische Maßanordnung

5. *Die Steighöhenapparatur⁴⁾:* Sie ist der Piccardschen⁵⁾ ähnlich. Kapillare Störungen wurden nach Ollivier⁶⁾ dadurch eliminiert, daß die Beobachtungen immer an der gleichen Rohrstelle erfolgten. Die Kapillaritätskonstante ist vom Magnetfeld unabhängig.⁷⁾ Die Messung der Steighöhe und die Ablesung des Meniskus wurde wie neuerdings bei Piccard und Johner⁸⁾ an den äußeren vertikalen Schenkel des U-Rohrs verlegt.⁹⁾ Diese Maßnahme war für Messungen bei verschiedenen Temperaturen

1921; B. Cabrera u. E. Moles, *An. Fis. Quim.* **10**, S. 318. 1912; **11**, S. 398. 1913; *Arch. Gen.* **35**, S. 425, **36**, S. 502. 1913; B. Cabrera, Jimeno u. M. Marquina, *An. Fis. Quim.* **14**, S. 357. 1916; A. Trümpler, *Diss. Zürich*, 1917; A. Quartaroli, *Gaz. Chim. Ital.* **46**, S. 371. 1916; Pierre Weiss u. G. Foex, *Le Magnetisme*, S. 181 ff. 1911; A. Chatillon, *Ann. Chim. Phys.* **9**, S. 187 ff. 1928; C. R. **176**, S. 1608. 1923; **181**, S. 778. 1925; **182**, S. 765. 1926; *Journ. de Phys. Bull. Soc. Franc. Phys.* **VIIID**, S. 94. 1927.

2) B. Cabrera u. A. Dupérier, *Journal de Phys.* **6**, S. 122 ff. 1925.

3) E. Vogt, *Verhandl. d. D. Physik. Ges.* 1928, S. 42.

4) G. Quincke, *Sitzg.-Ber. d. Akad. d. Wiss. III*, 1884.

5) A. Piccard, *Diss. Zürich*, 1913.

6) H. Ollivier, *Journal de Phys.* **6**, S. 757. 1907.

7) H. Auer, *Ztschr. f. Phys.* **66**, S. 224. 1930.

8) B. Cabrera, A. Piccard u. W. Johner, *C. R.* **191**, S. 589 bis 591. 1930; W. Johner, *Helv. Phys. Acta* **4**, S. 238. 1931.

9) Diesen Vorschlag verdanken wir Hrn. Professor W. Gerlach-München.

sehr vorteilhaft. Die lichte Weite der vertikalen Rohre betrug 5 mm.

Die Ablesung der Steighöhe geschieht mit Mikroskop *F* und Mikrometerschraube *M*, die mit dem U-System fest verbunden sind (vgl. Fig. 1). Der Schenkel im Magnetfeld bleibt fest. Das äußere vertikale Glasrohr ist zusammen mit dem Mikroskop durch die Mikrometerschraube in senkrechter Richtung zu verschieben, weil die vertikalen Glasschenkel durch federnde Gläserhülsen miteinander verbunden sind. Durch den Hahn *A*

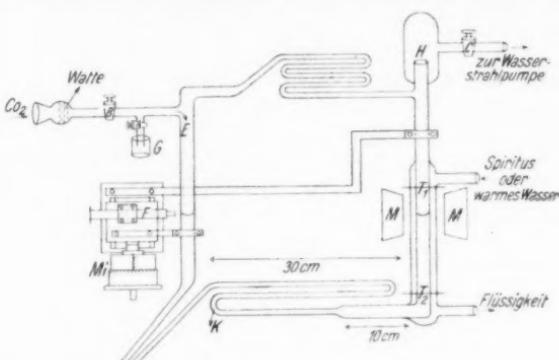


Fig. 1. Die Steighöhenapparatur

wird aus dem Gefäß *G* die zu untersuchende Flüssigkeit in geeigneter Menge durch die Wasserstrahlpumpe angesaugt, und zwar so schwach, daß alle Flüssigkeit in Richtung des Pfeils bei *E* fließt und nichts in die oberen Federn gelangt. Der Hahn *A* wird dann geschlossen und durch *B* CO_2 angesaugt. Dieses nimmt dann statt der paramagnetischen Luft den Raum oberhalb der Flüssigkeit ein. Der Zweck wird später erläutert. Ein Watterohr verhindert das Eindringen von Staub. Durch Verstellen der Mikrometerschraube ($1/100$ mm Einteilung) wird der Meniskus mit dem Mikroskopfadenkreuz zur Deckung gebracht. Bei erregtem Feld bringt eine Einstellung der Mikrometerschraube erneut Fadenkreuz und Meniskus zur Deckung, und die Ablesung an der Schraube gibt unmittelbar die gesuchte Steighöhe, da der Meniskus sich wieder an der gleichen Rohrseite befindet. Dann wird das Feld ausgeschaltet und durch die Schraube das System wieder in die alte Stellung gebracht und so fort. So wurden jedesmal 13 Ablesungen vorgenommen und durch doppelte Mittelwertbildung die Steighöhe gefunden. Bei *H* befindet sich eine Überlaufvorrichtung, die den Meniskus sich erneuern läßt. Bekanntlich erhält man die spez. Suszeptibilität aus der Formel

$$(2) \quad \chi = \frac{2gh}{\mathfrak{H}^2}$$

(*h* = Steighöhe, \mathfrak{H} = magnetische Feldstärke).

Reinigung: Vor jeder Meßreihe wurde das System sorgfältig durchspült mit heißer Chromschwefelsäure, dest. Wasser, reiner H_2SO_4 , dest. Wasser, NH_3 und nochmals dest. Wasser. Daraufhin wurde mit reinstem

Aceton getrocknet. Störungen der Messungen durch schlechte Benetzung kamen denn auch höchst selten vor.

Thermostat: Das vertikale Steigrohr im Magnetfeld ist ganz mit einem Glasmantel umgeben, durch den kalter Spiritus bis zu -65°C oder warmes Wasser bis zu $+60^{\circ}\text{C}$ hindurchströmt. Den nötigen Druck lieferte eine Luthersehe Zentrifugalpumpe oder die Wasserleitung. Durch eine geeignete Strömungsgeschwindigkeit und den nötigen Wärmeschutz (Watte) ist in dem ganzen Steigrohr genügende Temperaturkonstanz zu erreichen. Eine Kontrolle gewährten zwei gleiche Manganin-Konstantanthermoelemente T_1 und T_2 , eins etwas oberhalb des Meniskus (T_1), das andere ganz im unteren Teil des Steigrohrs (T_2). Die Mitte zwischen den beiden Orten der Thermoelemente liegt ungefähr bei dem Maximum von $H \cdot \frac{\partial H}{\partial x}$, dem Maximum der Kraftwirkung (vgl. Fig. 2).

Als Temperatur gilt das Mittel von T_1 und T_2 , die auf $\frac{1}{10}$ Grad genau waren und um höchstens ein Grad sich unterschieden. Es ist also mit einer Genauigkeit der Temperaturmessung von wenigen Zehntel Grad zu rechnen.

Zum Schutz gegen Wärmestrahlung wurde das ganze Steigrohr mit Stanniol umpackt. Der äußere vertikale Schenkel, an dem die Beobachtung vorgenommen wurde, war durch einen stanniolbelegten Pappkasten besonders geschützt.

6. Der Elektromagnet.

Der zu meinen Messungen verwandte Elektromagnet war ein Weißscher Magnet mit Wasserkühlung (M. Kohl). Er wurde mit 16,5 und später mit 16,0 Amp. Magnetisierungsstrom betrieben. Die Stromstärke

Fig. 2. Topographie des Magnetfeldes (Feldmessung mit der Bi-Spirale).

$J = 16,6$ Amp. Polabstand = 9 mm

wurde am Präzisionsamperemeter eingestellt. Die zur Erzeugung eines homogenen Magnetfelds verwandten Polschuhe hatten einen Durchmesser der Stirnfläche von 5 cm. Die Topographie des Feldes gibt Fig. 2 an.

Diskussion der Fehlerquellen

7. Zur Orientierung über die bei der Steighöhenmethode anzubringenden Korrekturen verweise ich auf A. Piccard.¹⁾

1. *Korrektion wegen des Magnetismus des sich über der Flüssigkeit befindenden Gases:* In meinem Steigrohr wählte ich CO_2 , das anderen diamagnetischen Gasen gegenüber den Vorteil hat, wegen seiner Schwere

1) A. Piccard, Diss. Zürich. 1913.

Spuren anwesender Luft von der Flüssigkeitsoberfläche fernzuhalten und in Gebiete ohne magnetische Kraftwirkungen zu verdrängen. Vorher wurde erwiesen, daß CO_2 nicht in Reaktionen mit meinen Lösungen und Flüssigkeiten eintritt. Die bei meinen Lösungsmitteln bestehende Absorption kann das Ergebnis nicht stören, da der Magnetismus von CO_2 verschwindend klein ist. Durch die Eichung mit Wasser fällt übrigens der Fehler bei den wäßrigen Lösungen wesentlich fort. Die Suszeptibilität von CO_2 unter Normalbedingungen ist nach Soné¹⁾: $x = -0,0008 \cdot 10^{-6}$. Bei einer derart geringen Korrektion ist der Temperatureinfluß auf die Gasdichte zu vernachlässigen.

2. *Korrektion wegen des Auftriebs:* Statt der gemessenen Steighöhe h ist die korrigierte $h' \left(1 - \frac{s}{\sigma}\right)$ zu setzen (σ = Dichte der Flüssigkeit, $s_{\text{CO}_2} = 1,97 \cdot 10^{-3}$ bezogen auf H_2O bei 4°C).²⁾ Der Absolutwert der gemessenen Steighöhe ist also um 2 Promille zu verkleinern.

3. *Korrektion wegen ungleicher Dichten in den einzelnen Teilen des Steigrohrensystems:* Welche Dichte σ ist in die Formel für den hydrostatischen Druck einzusetzen?

Das erhellt aus folgenden Überlegungen. Ohne Magnetfeld ist für A (vgl. Fig. 3) Druckgleichgewicht, wenn:

$$a) h_1 \cdot \sigma_1 \cdot g = h_2 \sin \alpha_1 \cdot \sigma_2 \cdot g + h_3 \sigma_3 \cdot g.$$

Die Indizes 1 und 3 beziehen sich auf die vertikalen Teile des Steigrohrs, 2 auf den sie verbindenden, annähernd horizontalen Teil des U-Rohrs. Dagegen besteht bei erregtem Feld Druckgleichgewicht, wenn:

$$b) \frac{1}{2} x \cdot \tilde{\Phi}^2 + h_1 \sigma_1 \cdot g = h_2 \cdot \sin \alpha_2 \cdot \sigma_2 \cdot g + h_3 \sigma_3 \cdot g$$

ist. Die Voraussetzung, daß die Dichten in den einzelnen Teilen bei Neigung von 2 sich nicht ändern, kann wegen der geringen vertikalen Verschiebung von 3 (wenige Millimeter) als erfüllt angesehen werden. Durch Subtraktion von a und b ergibt sich:

$$\frac{1}{2} x \cdot \tilde{\Phi}^2 = h_2 (\sin \alpha_2 - \sin \alpha_1) \sigma_2 \cdot g;$$

$$h_2 (\sin \alpha_2 - \sin \alpha_1) = h \quad (\text{gemessene Steighöhe});$$

also

$$\frac{1}{2} x \cdot \tilde{\Phi}^2 = h \cdot \underline{\sigma_2} \cdot g.$$

Mafgebend ist also die Dichte in den Teilen der Glasröhren, die ihre Neigung gegen die Horizontalebene ändern. Darin besteht der grundlegende Unterschied gegen frühere Steighöhenmethoden (Piccard, Ollivier). Dort war die Dichte im äußeren vertikalen Rohr maßgebend.³⁾

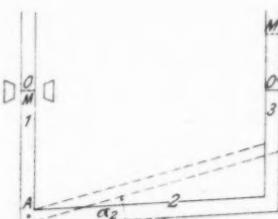


Fig. 3

1) E. C. Stoner, Magnetism and Atomic Structure, S. 269.

2) Landolt-Börnsteinsche Tabellen I, S. 269.

3) Hr. Dr. Auer-München war so freundlich, uns auf diesen Unterschied in den beiden Methoden aufmerksam zu machen.

Praktisch jedoch ist auch bei meiner Anordnung mit der Dichte der Flüssigkeit im äußeren Rohr zu rechnen. Die Form der federnden Glasverbindung, die die beiden vertikalen Rohre im unteren Teil zusammenhält, ist aus Fig. 1 zu ersehen. Da das letzte Verbindungsstück (10 cm) zum vertikalen Schenkel im Magnetfeld ungefähr doppelten Querschnitt wie die anderen Teile der Kundtschen Feder hat, ist mit einer Verbiegung dieses Teils von vornherein kaum zu rechnen. Quantitativ konnte das durch das folgende einfache Experiment erwiesen werden: Bei *K* (Fig. 1) wurde eine Marke angebracht, diese mit einem Mikroskop mit Meßokular beobachtet. Eine Verschiebung der Mikrometerschraube *Mi* um 5 mm — das entspricht den höchst beobachteten Steighöhen — bewirkte eine Verschiebung der Marke um nur 0,05 mm, also um 1 Proz. Weiterhin konnte gezeigt werden, daß die Wärmeleitung der gekühlten oder erwärmten Flüssigkeit nicht bis *K* vordringt. Zu dem Zweck wurde die eine Lötstelle eines Thermoelements Eisen-Konstantan eng an das Glasrohr bei *K* angelegt und durch Asbest gegen die Zimmerluft isoliert. Im Glasmantel zwischen den Magnetenpolen wurden die extremsten Temperaturen erzeugt. Die Temperatur bei *K* stimmte dann immer noch mit der Zimmertemperatur überein. Mit gutem Recht ist für σ_a die Dichte bei Zimmertemperatur σ_a zu setzen: $\frac{1}{2} \chi \cdot \delta^2 = h \cdot \sigma_a \cdot g$. Um die Massensuszeptibilität zu erhalten, ist also χ aus Gl. (2) mit σ_a/σ zu multiplizieren. (σ die Dichte der Flüssigkeit im Veränderlichkeitsbereich des Magnetfelds).

8. Die Brauchbarkeit meiner Apparatur erprobte ich an Substanzen, bei denen ein Vergleich mit der Literatur möglich ist, insbesondere an Wasser bei verschiedenen Temperaturen (vgl. Tab. 1 und Fig. 4).

Zugrundegelegt ist $\chi(\text{H}_2\text{O}) = -0,720 \cdot 10^{-6}$ bei (20° C).

Tabelle 1
 χ -Werte ($t = 20^\circ \text{C}$)

	Fahlenbrach	Ältere Autoren
NiCl ₂ (Molsuszept.)	0,00436 ¹⁾	0,00438 L. Br. ²⁾
Äthylalkohol	$-0,752 \cdot 10^{-6}$	$-0,74 \cdot 10^{-6}$ M. Be. ³⁾ $-0,81 \dots -0,727 \cdot 10^{-6}$ L. ⁴⁾
Aceton	$-0,585 \cdot 10^{-6}$	$-0,60 \cdot 10^{-6}$ H. Bu. ⁵⁾ $-0,581 \cdot 10^{-6}$ Ishiwara ⁶⁾ $-1,2 \cdot 10^{-6}$ T. Sp. ⁷⁾

Auch die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität des Wassers (vgl. Fig. 4) ergab sich in genügender Übereinstimmung

1) Nach Fig. 6.

2) L. Brant, Phys. Rev. 17. S. 697. 1921.

3) Wert von M. Beau, vgl. A. Chatillon, Ann. Chim. Phys. 9. S. 223. 1928.

4) Landolt-Börnsteinsche Tabellen II, S. 1204.

5) Hans Buchner, Ztschr. f. Phys. 72. S. 344. 1931 (hier auch Angabe des Werts von Ishiwara ohne Literaturnachweis).

6) V. C. Trew u. J. F. Spencer, Proc. Roy. Soc. 131. S. 209. 1931.

(bis 2 Promille) mit denjenigen älteren Beobachtungen¹⁾, die heute als die brauchbarsten gelten und mit ähnlicher Genauigkeit gemacht sind.

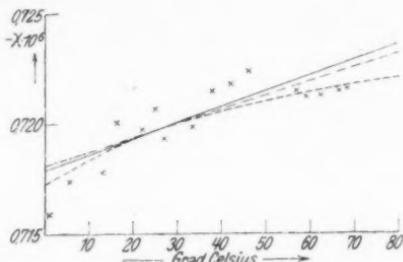


Fig. 4. Temperaturabhängigkeit
der spez. Suszeptibilität von H_2O .

— A. Piccard 1913, - - - A. W. Marke 1916,
— Piccard und Johner 1930

Berechnung des Resultats aus den experimentellen Daten

9. Unter Berücksichtigung der Korrekturen folgt die Endformel:

$$\chi = \frac{2g}{\hbar^2} \cdot \frac{\sigma_a}{\sigma} \cdot h - \frac{\chi_{\text{Gas}}}{\sigma} \cdot 10^{-6} \quad \text{mit } h = h' \left(1 - \frac{s}{\sigma} \right),$$

aus der ich die Suszeptibilität der Flüssigkeit ermittelte. Die Steighöhe h' wird an der Mikrometerschraube abgelesen. Die Dichten σ und σ_a wurden mit der Mohrschen Waage auf 1 Promille genau bestimmt, der Faktor $2g/\hbar^2$ durch Messung einer Eichflüssigkeit. Wie heute allgemein üblich, verwandte auch ich dazu Wasser.

Berechnung der Suszeptibilität des gelösten Salzes: Nach der Wiedemannregel²⁾ ist:

$$\chi_L = p \chi_S + (1-p) \chi_{L, M.}$$

(p = Massenkonzentration, L = Lösung, S = Salz, $L, M.$ = Lösungsmittel).

$$\chi_S = \frac{100}{p'} \cdot \sigma (\chi_L - \chi_{L, M.}) + \chi_{L, M.}$$

(p' = gr. Salz in 100 cm^3 Lösung, σ = Dichte der Flüssigkeit im Veränderlichkeitsbereich des Magnetfelds). Nach dieser Formel wurde die Suszeptibilität des Salzes ausgerechnet.

1) A. Piccard, Diss. Zürich, 1913, S. 50; A. W. Marke, Acad. Roy. de Sciences et de lettres de Dan. extr. d. Bull. nos. 5-6, 1916; B. Cabrera, A. Piccard u. W. Johner, C. R. 191, S. 589-591. 1930.

2) G. H. Wiedemann, Ann. d. Phys. u. Chem. 202, S. 1 ff. 1865.

Berechnung der Suszeptibilität des Kations: Es gilt das Additionsge setz der Atom magnetismen:

$$m_S \cdot \chi_S = m_K \cdot \chi_K + m_A \cdot \chi_A$$

(S = Salz, K = Kation, A = Anion; m bedeutet das Molekulargewicht bzw. Atomgewicht.) Der Diamagnetismus des Anions ist sehr klein gegenüber dem starken Paramagnetismus von Co^{++} , Ni^{++} und Fe^{+++} (wenige Pro mille bis zu 1 Proz.). Für das Chlorion wurde der Wert von Jooss¹⁾:

$$m_{\text{Cl}} \cdot \chi_{\text{Cl}^-} = -19,5 \cdot 10^{-6}$$

benutzt. Aufgetragen ist in den Figg. 6—13 und 15—16 als Ordinate der reziproke Wert von $\chi_K \frac{m_K}{m_S} = \chi_S - \frac{m_A \cdot \chi_A}{m_S}$.

Die untersuchten Lösungen

16. Zur Untersuchung gelangten Lösungen von CoCl_2 in verschiedenen Lösungsmitteln (Wasser, Äthylalkohol und Pyridin) und wäßrige NiCl_2 - und FeCl_3 -Lösungen.

Die zur Untersuchung kommenden Salze bezogen wir als reinste Präparate von Merck und Kahlbaum. Die wäßrigen Lösungen wurden dadurch hergestellt, daß man das kristallwasserhaltige Salz in einem geeichten Meßkolben mit Wasser versetzte. Da ich auf gleiche Lösungsbedingungen den größten Wert legte, wurde jedesmal der Kolben zu $\frac{2}{3}$ gefüllt und kräftig geschüttelt, bis sich alles Salz gelöst hatte, dann die Temperatur der Lösung gemessen und der Kolben bis zur Marke gefüllt. Von der so angesetzten Urlösung wurden mit auf Inhalt geeichten Pipetten und Meßkolben die Verdünnungen hergestellt. Bei den wäßrigen Lösungen von Ni- und Co-Salzen bestimmte ich die Konzentration aus ammoniakalischer Lösung elektrolytisch. Den Gehalt der Lösungen von Ferrichlorid ermittelte mir freundlicher Weise Hr. Hoffmann im hiesigen Institut gravimetrisch als Fe_2O_3 .

Für die organischen Lösungen (CoCl_2 in Pyridin und Äthylalkohol) wurde $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nach Groh²⁾ unter Vermeidung basischer Salzbildung im Salzsäurestrom bei 120°C entwässert. Das wasserfreie CoCl_2 hatte eine hellblaue Färbung ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ist rot gefärbt). Daß alles Kristallwasser ausgetrieben worden war, und sich neben dem Chlorür keine anderen merkbaren chemischen Verbindungen des Co gebildet hatten, konnte dadurch gezeigt werden, daß eine wäßrige Lösung des entwässerten Salzes, deren Konzentration durch Einwaage genau bekannt war, elektrolytisch analysiert wurde. Die Übereinstimmung betrug 1% Proz.

-
- 1) E. C. Stoner, Magnetism and Atomic Structure S. 271.
2) J. Groh, Ztschr. f. anorg. Chem. 146. S. 305. 1925.

Zum Schutz vor Konzentrationsänderung durch Verdunstung wurden alle Lösungen in Kappenflaschen mit Schliff aufbewahrt.

Zu meinen wäßrigen Lösungen wurde das im hiesigen chemischen Institut destillierte Wasser über Kaliumpermanganat nochmals destilliert, um ihm die letzten Spuren Fetts zu entziehen.

Die magnetischen Meßresultate

Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität der Lösungsmittel

11. Je verdünnter die Lösungen sind, um so mehr überwiegt der Magnetismus des Lösungsmittels den des gelösten Salzes. Da verdünnte Lösungen zur Untersuchung herangezogen wurden, mußte die Suszeptibilität der Lösungsmittel und ihre Temperaturabhängigkeit sehr genau bekannt sein.

Bei H_2O sind diese Daten bis auf wenige Promille heute gesichert, nachdem Cabrera und Dupérier¹⁾ nach Aufdeckung einer Fehlerquelle ihren Wert zurückgezogen haben. Maßgebende Bestimmungen sind heute nur noch die von A. Piccard²⁾, A.W. Marke³⁾ und die von Piccard und Johner⁴⁾ (vgl. Fig. 4). Da die geringen Unterschiede mit den anderen selbst bei meinen verdünntesten Lösungen das Ergebnis nicht merklich stören, wählte ich Markes Temperaturkurve. (Über eigene Bestimmung der Temperaturabhängigkeit vgl. 8).

12. Der Unterschied der einzelnen Bestimmungen von χ organischer Lösungsmittel ist auffallend groß (vgl. Tab. 1). Außerdem fehlten auch hier Angaben über eventuelle Temperaturabhängigkeit. Es wurde daher die Suszeptibilität der

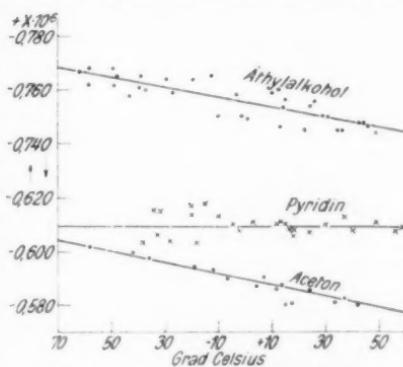


Fig. 5. Temperaturabhängigkeit von χ
organischer Lösungsmittel

1) B. Cabrera, A. Piccard u. W. Johner, Compt. rend. 191, S. 589—591, 1930.

2) A. Piccard, Diss. Zürich 1913, S. 50.

3) A. W. Marke, Acad. Roy. et lett. d. Dan. extr. Bull. nos. 5—6, 1916; Oversight Kopenhagen 1916, S. 395—413.

Lösungsmittel und ihr Temperaturverlauf mit meiner Meßmethode bestimmt (vgl. Fig. 5). Die Suszeptibilität von Pyridin scheint danach unabhängig von der Temperatur zu sein:

$$\chi(\text{Pyridin}) = -0,609 \cdot 10^{-6},$$

Für Äthylalkohol und Aceton¹⁾ dagegen ergeben sich deutliche und zwar negative Temperaturkoeffizienten. Der Temperaturkoeffizient für 0° C wurde in der bekannten Weise errechnet: $\alpha = \frac{\chi_t - \chi_0}{\chi_0 \cdot t}$ und ist aus Tab. 2 zu entnehmen. Ferner sind dort die Suszeptibilitätswerte bei 20° C aufgezeichnet.

Tabelle 2

	Äthylalkohol	Aceton	Pyridin
α bei 0° C	$-2,2 \cdot 10^{-4}$	$-3,3 \cdot 10^{-4}$	0
$\chi_{20^\circ \text{C}}$	$-0,752 \cdot 10^{-6}$	$-0,585 \cdot 10^{-6}$	$-0,609 \cdot 10^{-6}$

Die Nichtbeachtung des Temperaturkoeffizienten von Alkohol und Aceton kann die magnetischen Untersuchungen an verdünnten Lösungen empfindlich stören (vgl. 24).

NiCl₂ in wäßrigen Lösungen

13. Die magnetischen Messungen des Ni⁺⁺-Ions sollten ursprünglich nur als Standardmessungen²⁾ zur Kontrolle für meine Meßmethodik dienen (vgl. Tab. 1), da eine Konzentrationsunabhängigkeit des magnetischen Ionenmoments von wäßrigen NiCl₂-Lösungen vorausgesetzt wurde. Sie ergab sich auch zunächst (vgl. Fig. 6). Von einer Urlösung ($p' = 7,310$) ausgehend, wurden drei weitere Verdünnungen ($p' = 3,412, 1,707$ und $0,5845$) (p' = gr. NiCl₂ in 100 cm³ Lösung) magnetisch untersucht. Alle Meßpunkte der vier Lösungen streuen gleichmäßig um die eingezeichnete Gerade. (Mit abnehmender Konzentration muß wegen des geringeren Effekts auch die Streuung größer werden). — In dem heute für die Darstellung meist üblichen Diagramm ($1/\chi; T$) bedeutet ein geradliniger Verlauf durch den absoluten Nullpunkt Gültigkeit des Curieschen Gesetzes: $\chi \cdot T = C$, allgemein irgendein die Abszisse schneidender geradliniger Verlauf richtige Wiedergabe durch das Weissche

1) Die Werte für Aceton wurden bestimmt, weil ursprünglich auch Acetonlösungen mit zur Untersuchung gelangen sollten.

2) Das Ni⁺⁺-Ion als Standard für magnetische Untersuchungen anzusehen, widerspricht auch den soeben veröffentlichten Ergebnissen von G. Foëx u. B. Keßler (Compt. rend. 192. S. 1638—1640. 1931).

Gesetz: $\chi \cdot (T - \Theta) = C$ (Θ = Schnittpunkt auf der Abszissenachse, C = Kotangens des Neigungswinkels α gegen die Abszisse).

Bei Zimmertemperatur ergaben meine Messungen gute Übereinstimmung mit anderen Autoren (vgl. Tab. 1). Meine Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Massensuszeptibilität konnte nur mit Werten von B. Cabrera und A. Dupérier¹⁾ verglichen werden. Diese Autoren fanden für wäßrige

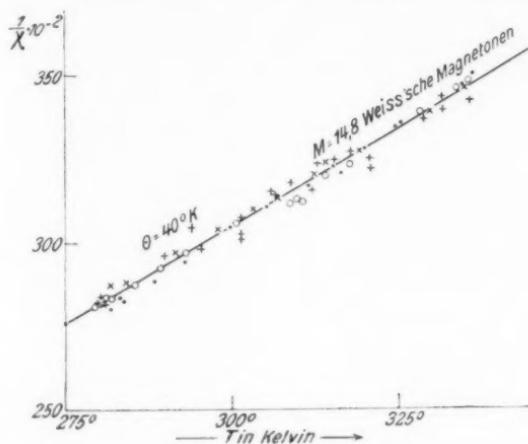


Fig. 6. NiCl_2 (wässrige Lösung).
 ○ ○ ○ $p' = 7,310$ × × × $p' = 1,707$
 ● ● ● $p' = 3,412$ + + + $p' = 0,5845$

NiNO_3 -Lösungen $M = 16,0$ W. M. (W. M. bedeutet das magnetische Moment pro Grammatom, ausgedrückt in Weiss'schen Magnetonen) und $\Theta = 0^\circ$. Demgegenüber fand ich für NiCl_2 : $M = 14,8$ W. M. und $\Theta = + 40^\circ$ K. Die Unterschiede in der Verschiedenheit des Säurerestes zu suchen, scheint nach dem bisher vorliegenden Beobachtungsmaterial sehr unwahrscheinlich. Verschiedene Säurereste sind höchstens die Ursache verschiedener Θ -Werte.²⁾ Dagegen scheint mir nicht ausgeschlossen, daß die gleiche Fehlerquelle, die nach der in 11 zitierten Mitteilung Cabreras, Piccards und Johners die Messung der Temperaturabhängigkeit von $\chi(\text{H}_2\text{O})$ gefälscht hat, auch die Messungen an NiNO_3 beeinflußt haben könnte.

1) B. Cabrera u. A. Dupérier, Journ. d. Phys. 6, S. 121 ff. 1925.
 2) Vgl. B. Cabrera, Journ. d. Phys. 7, S. 256. 1927.

Andererseits muß ich meine Messungen bei verschiedenen Temperaturen für korrekt halten, da die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des Wassers mit meiner Versuchsmethode im Bereich der heute anerkannten Werte liegt (vgl. Fig. 4).

14. Zur Kontrolle der in Fig. 6 dargestellten Ergebnisse wurde die Untersuchung einer zweiten Lösungsreihe, die zufällig eine kleinere Ausgangskonzentration hatte, vorgenommen. Dabei fand ich zu meiner Überraschung, daß von einer Konzentrationsunabhängigkeit nicht mehr die Rede sein konnte

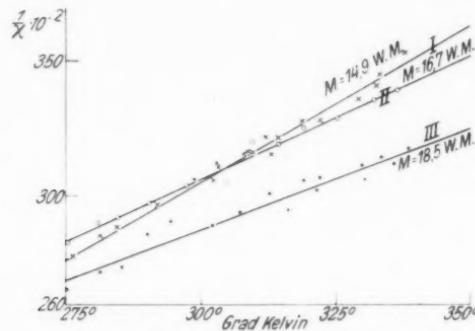


Fig. 7. NiCl_2 in H_2O .
 I: $\times \times \times$ $p' = 4,271$ (Urlösung)
 II: $\circ \circ \circ$ $p' = 1,073$ } Verdünnungen
 III: $\bullet \bullet \bullet$ $p' = 0,429$ }

(vgl. Fig. 7). Der Temperaturverlauf erschien auch hier geradlinig. Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen jedoch hatten verschiedene Geraden. Bei Änderung der Konzentration ändern sich sogar beide Konstanten (M und Θ) und zwar wird mit wachsender Verdünnung das Moment größer und die Θ -Werte stärker negativ (vgl. Tab. 3).

Tabelle 3

Gramm NiCl_2 in 100 cm^3 -Lösung	Moment in Weisschen Magnetonen	Θ in $^\circ K$
4,271	14,9	+ 40°
1,073	16,7	- 11°
0,429	18,5	- 71°

Die bisher nur bei anderen Ionen gefundene Konzentrationsabhängigkeit war damit auch für Ni^{++} festgestellt und zwar

denen
der
suchs-
liegt

onisse
e zu-
ommen.
Kon-
onne

konnte die Ursache des verschiedenen Verhaltens der beiden Lösungsreihen nur in der verschiedenen Konzentration der Urösung liegen. Bei großer Urösungskonzentration ist die untersuchte Lösungsreihe konzentrationsunabhängig, bei hinreichend schwacher Urösungskonzentration werden das magnetische Moment und die Konstante Θ von der Konzentration stark abhängig.

Um diesen Schluß zu prüfen, wurde der Versuch wiederholt. Einmal wurde eine Lösung ($p' = 9,32$) angesetzt und davon eine Verdünnung ($p' = 0,466$) hergestellt. Die Magnetismen des Ni^{++} -Ions hatten beide Male bei allen Temperaturen die gleichen Werte. Auch hier wurde ein Moment von 14,8 Weisschen Magnetonen ermittelt. Andererseits setzte ich erneut eine Urösung ($p' = 4,16$) an und stellte davon eine Verdünnung ($p' = 0,410$) her. Dabei ergab sich wieder die erwartete Konzentrationsabhängigkeit im Sinne der Fig. 7. Die stärkere Verdünnung hatte das größere magnetische Moment.

15. Bei dem Ansetzen noch so verdünnter Urösungen befinden sich nun aber während des Vorgangs der Auflösung,

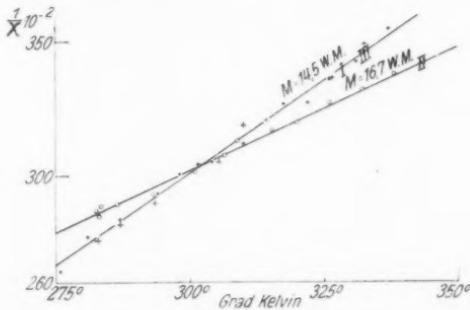


Fig. 8. NiCl_2 in H_2O .
 • ● ● $p' = 8,29$ (Urösung I)
 (kurze Alterung von I) ○ ○ ○ $p' = 0,829$ (II) } Verdünnungen
 (lange Alterung von I) + + + $p' = 0,829$ (III) } von I

wenn auch nur für ganz kurze Zeit, dicht über dem aufzulösenden Salz in der Lösung Schichten starker Konzentrationen. Ein Unterschied in den magnetischen Eigenschaften bei verschieden starkem Urösungsgehalt könnte demnach nur darin begründet sein, daß bei schwachem Urösungsgehalt nur kurze Zeit eine konzentrierte Lösung vorhanden ist, während im anderen Fall diese längere Zeit besteht. Für das magnetische Verhalten muß diese Zeit bestimmd sein. Eine experimentelle

Bestätigung dieses Schlusses ergab sich durch folgenden Versuch: Eine Urlösung von NiCl_2 , die ihrer Konzentration ($p' = 8,29$) nach konzentrationsunabhängigen Magnetismus zeigen sollte, wurde angesetzt. Unmittelbar, nachdem alles Salz in Lösung gegangen war — der Vorgang des Auflösens dauerte 10 Min. — wurde eine Verdünnung ($p' = 0,829$) hergestellt. Das Ergebnis der magnetischen Untersuchung ist in Fig. 8 I und II wiedergegeben. Die Lösung zeigte die erwartete Konzentrationsabhängigkeit. Einige Tage später wurde aus derselben Urlösung ($p' = 8,29$) eine zweite Verdünnung der gleichen Konzentration ($p' = 0,829$) hergestellt. Der Magnetismus des Ni^{++} -Ions fiel mit dem aus der Urlösung errechneten zusammen (vgl. Fig. 8 III).

Man kann also Lösungen gleichen Gehalts herstellen, die sich in ihren magnetischen Eigenschaften grundlegend unterscheiden.

16. Beide Zustände (konzentrationsabhängige und -unabhängige) sind anscheinend stabil, jedenfalls werden sie durch die Temperaturunterschiede beim Messen nicht beeinflußt. Von Zimmertemperatur ausgehend wurde bei höheren Temperaturen gemessen, dann wieder bei Zimmertemperatur und bei noch tieferen Temperaturen. Die Suszeptibilität blieb dabei reproduzierbar.

CoCl_2 in wäßrigen Lösungen¹⁾

17. $\text{CoCl}_2(a)$. Erst gegen Schluß meiner Untersuchungen gelang es mir, die bereits anderweitig²⁾ gefundene Konzentrations-

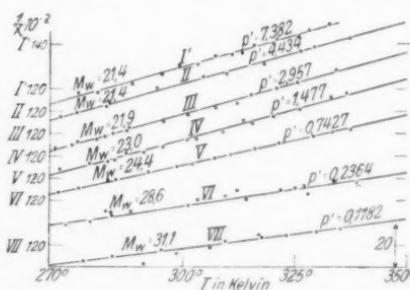


Fig. 9. CoCl_2 in H_2O (Lösungreihe 3)

1) Über die Variabilität des Magnetismus von CoCl_2 vgl. auch H. Fahlenbrach, Verhd. d. D. Phys. Ges. 1931. S. 9.

2) L. Brant, Phys. Rev. 17. S. 678ff. 1921; A. Trümpler, Diss. Zürich, 1917; A. Chatillon, An. d. Chim. et Phys. 9. S. 187ff. 1928.

Die Meßergebnisse einer Meßreihe zwischen 275 und 350° abs. sind in Fig. 9 wiedergegeben. Zur besseren Übersicht über die Streuung der Meßpunkte um die Geraden wurden diese gegenüber ihrer richtigen Lage durch Verschiebung längs der Ordinate auseinandergezogen. Die Ordinaten $120 \cdot 10^2$ sind für jede Gerade markiert. Bei den schwächsten Konzentrationen streuen zwar die Meßpunkte wegen des geringen Effekts recht stark. Das Resultat wird dadurch jedoch nicht zweifelhaft. Die Figur 10, welche die Geraden der Fig. 9 in ihrer richtigen Lage zueinander wiedergibt, gestattet die Veränderung der Θ -Werte mit der Konzentration zu übersehen. Übrigens wurde die der Lösung ($p' = 7,38$) entsprechende Gerade I' erst nach einer zeitlichen Änderung (vgl. 19) erhalten.

Mit abnehmender Konzentration steigt das Moment und sinkt Θ bis zu stark negativen Werten, und zwar um so

Tabelle 4
[CoCl₂ (a) in H₂O]

Lösungsreihe 3			Lösungsreihe 5		
p'	M	Θ	p'	M	Θ
7,382	21,4	67°	2,636	24,9	- 11°
4,434	21,4	64°	1,757	25,2	- 13°
2,957	21,9	61°	1,054	25,9	- 19°
1,477	23,0	48°	0,527	26,7	- 39°
0,743	24,4	15,5°	0,264	28,3	- 67°
0,236	28,6	- 86°	0,132	32,8	- 221°
0,118	31,1	- 149°	—	—	—

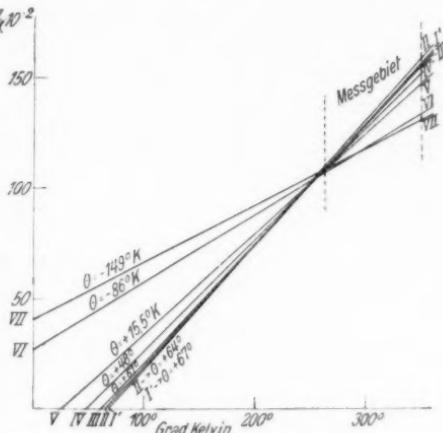


Fig. 10. CoCl₂ in H₂O
(Lösungsreihe 3)

beschleunigter, zu je größeren Verdünnungen man übergeht (vgl. für die Momente von 3: Fig. 18).

Ähnliche aber quantitativ verschiedene Ergebnisse zeigte eine zweite Lösungsreihe geringeren Urlösungsgehalts (Tab. 4).

18. Von Interesse war es nun auch hier, wie bei NiCl_2 zu versuchen, konzentrationsunabhängige Momente zu erhalten, indem man die Konzentration der Urlösung hinreichend stark wählte. Indessen waren alle Bemühungen in dieser Richtung erfolglos, gleichgültig, ob Salz von Kahlbaum oder Merck genommen wurde. Immerhin war es auffallend, daß sich bei verschiedenen Konzentrationen der Urlösung eine quantitativ ganz verschiedene Abhängigkeit der Magnetonenzahl von der Konzentration ergab. Der Urlösungsgehalt ist also auch für das Co^{++} -Ion ein maßgeblicher Faktor. Auf ihn ist auch der Unterschied in den quantitativen Ergebnissen der Lösungsreihen 3 und 5 zurückzuführen und nicht etwa auf den Umstand, daß zur Lösungsreihe 3 das kristallwasserhaltige $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ verwandt wurde, zur Lösungsreihe 5 vorher entwässertes CoCl_2 . Denn als ich das wasserfreie CoCl_2 stärker konzentriert ansetzte ($p' = 6,55$) — die Konzentration unterschied sich nicht sehr viel von der Urlösung von 3 — paßte das daraus errechnete Moment beinahe in die Abhängigkeit von 3 (vgl. Fig. 18 U₄). Außerdem zeigten noch stärker angesetzte Urlösungen ($p' = 12,57$) und ($p' = 22,04$) ein noch kleineres Moment (20,8 Weissche Magnetonen) als das Grenzmoment der Lösungsreihe 3. Auch die aus diesen Urlösungen hergestellten Verdünnungen hatten alle ein kleineres Moment als die entsprechenden der Lösungsreihe 3 (vgl. Fig. 18: 1; 2).

Ein verhältnismäßig einfacher Zusammenhang zwischen Moment und Konzentration zeigt sich, wenn man (vgl. Fig. 18) die den Urlösungen entsprechenden Punkte durch eine Kurve verbindet. Bei einer Konzentration von ungefähr $p' = 10$ ist der Grenzwert erreicht. Noch stärker aufgelöste Urlösungen unterschreiten das Moment von 20,8 W.M. nicht.

19. Zeiliche Änderungen. Bei der Meßreihe 3 an CoCl_2 in wäßrigen Lösungen fand ich bei der ersten Untersuchung insofern eine Abweichung von dem soeben geschilderten Verhalten, als die Θ und M der Urlösung zuerst nicht in die Kurven der Konzentrationsabhängigkeit hineinzubringen waren. Das Moment betrug 25 W.M., und Θ war $= -13^\circ\text{K}$. Eigentümlicherweise sind das gerade die Werte, die von A. Chatillon als charakteristisch für den von ihm untersuchten konzentrationsunabhängigen Zustand angegeben worden

sind. Eine erneute Messung nach 55 Tagen zeigte, daß eine Änderung im magnetischen Verhalten eingetreten war (vgl. Fig. 11 I und I'). Der lineare Zusammenhang zwischen $1/\chi$ und T war zwar erhalten geblieben. Jedoch hatte sich die Gerade verschoben. Die charakteristischen Konstanten Θ und M paßten nunmehr auch in die Reihe der übrigen.

Danach wurden auch die Verdünnungen erneut gemessen. Sie erwiesen sich jedoch als zeitlich unverändert (Fig. 11). Für die Konzentrationsabhängigkeit besteht also ein gewisser Grad von Stabilität. Dem widerspricht die Vermutung A. Chatillons¹⁾, daß der von ihm untersuchte und allein reproduzierbar gefundene konzentrationsunabhängige Zustand in wäßrigen Lösungen der einzige stabile sei, daß die Konzentrationsabhängigkeiten instabilen Modifikationen entsprächen.

20. CoCl_2 (b).

Ganz im Gegensatz zu dem im vorigen besprochenen CoCl_2 (a), aber in völliger Analogie zu NiCl_2 verhielt sich ein gegen Schluß meiner Untersuchungen von der Firma Merck bezogenes Präparat CoCl_2 (b). Läßt man eine konzentrierte Urlösung ($p' = 9,041$) dieses Salzes vor der Verdünnung hin-

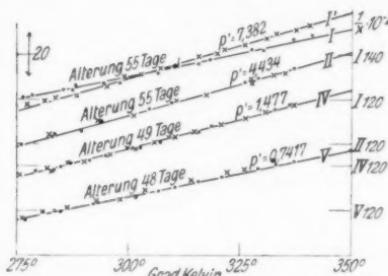


Fig. 11. CoCl_2 in H_2O (Lösungsreihe 3).

● ● ● erste Messung
× × × spätere Messungen

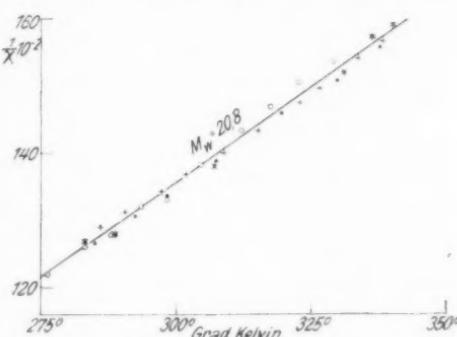


Fig. 12. CoCl_2 (b) in H_2O .

++ + $p' = 9,041$ (Urlösung)
● ● ● $p' = 1,808$ (nach langer Alterung der Urlösung verdünnt)
○ ○ ○ $p' = 0,7228$ ($2^{1/2}$ Std. nach Ansetzen der Urlösung hergestellt)
*** $p' = 0,7228$ (1 Woche später untersucht)

1) A. Chatillon, Ann. Chim. Phys. 9, S. 256. 1928.

reichend lange stehen, so ist das magnetische Moment konzentrationsunabhängig (Fig. 12). Und zwar ist dieser Zustand sicherlich schon $2\frac{1}{2}$ Std. nach dem Auflösen des Salzes erreicht und bleibt auch zeitlich unverändert. Dagegen genügt die Zeit von 15 Min. noch nicht zur Bildung des konzentrationsunabhängigen Zustandes, wie man aus dem Vergleich der Geraden I und III in Fig. 13 sieht. Sie entsprechen verschiedenen Θ und M . Die Gerade II in Fig. 13 stellt die Ergebnisse mit einer schwächer konzentrierten Urlösung ($p' = 1,063$) dar, die weder mit der Lösung I noch mit III übereinstimmt.

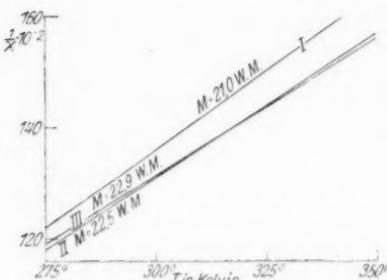


Fig. 13. $\text{CoCl}_2(\text{b})$ in H_2O .
 I: $p' = 9,041$ (Urlösung)
 II: $p' = 1,063$ (Urlösung)
 III: $p' = 0,9041$ (Verdünnung von I, 15 Min. nach dem Ansetzen von I)

Erwähnenswert ist noch die Übereinstimmung des Moments bei Konzentrationsunabhängigkeit $[\text{CoCl}_2(\text{b})]$ mit dem Grenzmoment für starke Konzentrationen im Falle des $\text{CoCl}_2(\text{a})$ (vgl. Fig. 18). Chatillons Wert von 25 W. M. steht hierzu in keiner Beziehung.

Die Ursache der Verschiedenheit von $\text{CoCl}_2(\text{a})$ und $\text{CoCl}_2(\text{b})$ war noch nicht zu klären. Nach einer Mitteilung der Firma Merck sind die beiden Salze nach verschiedenen Verfahren und auch aus verschiedenen Rohstoffen hergestellt. $\text{CoCl}_2(\text{b})$, dessen Suszeptibilität sich konzentrationsunabhängig verhielt, wurde im HCl-Strom bei 120° entwässert und von dem entwässerten Salz eine Lösung hergestellt. Es sollte dadurch $\text{CoCl}_2(\text{b})$ in (a) überzuführen versucht werden. Das mißlang, auch diese Lösung war konzentrationsunabhängig.

FeCl_3 in wässrigen Lösungen

21. Den Lösungen wurden sehr geringe Mengen Salzsäure beigegeben als Schutz gegen Hydrolyse. Sie wurden wenige Tage nach dem Ansetzen gemessen.

Das Meßergebnis ist in Fig. 14 niedergelegt. Im Konzentrationsbereich von $p' = 6,60$ bis 0,348 ergibt sich ein innerhalb der Meßgenauigkeit konstantes magnetisches Moment von 26,75 W. M. Die obere Gerade I ist gleichbedeutend mit der

Moment
er Zu-
s Salzes
t auch
t. Da-
heit von
ht zur
zentra-
Zu-
n aus
r Ge-
Fig. 13
en ver-
I. Die
3 stellt
einer
rierten
(3) dar,
sung l
bereim-
ments
Grenz-
 CoCl_2 (a)
zu in
Cl₂ (b)
Firma
n und
lessen
wurde
sernen
in (a)
ösung

unteren und nur, um die Streuung der Meßpunkte um die Gerade erkennen zu lassen im Maßstab der Ordinaten verschoben. Der Temperaturverlauf von $1/\chi$ ist wieder durch das Weißsche Gesetz richtig gegeben. Die Θ -Werte ändern sich mit der Konzentration. In Abschnitt 34 wird gezeigt werden, daß auf Grund des geschilderten Befunds der von Cabrera und Moles¹⁾ aufgestellte Zusammenhang zwischen Moment und Konzentration unhaltbar ist.

CoCl_2 in Pyridin

22. Von besonderem Interesse ist die Untersuchung von CoCl_2 -Lösungen in einigen organischen Lösungsmitteln (darunter auch Pyridin und Äthylalkohol) wegen des in einem bestimmten Temperaturintervall auftretenden Farbumschlags von rot in blau. Da Farbe und Paramagnetismus sehr eng miteinander gekoppelt zu sein scheinen²⁾, könnten die verschiedenen gefärbten Co-Ionen auch verschiedenen Magnetismus zeigen.

Den drei verschiedenen subjektiven Fargebieten von CoCl_2 in Pyridin — von etwa 35° C aufwärts erscheint eine Lösung dem Auge blau, zwischen -20 und +35° C violett und unterhalb -20° C rot — scheinen drei Gebiete zu entsprechen, die magnetisch verschieden sind (vgl. Fig. 15). Im blauen und roten Gebiet besteht scheinbar ein linearer Zusammenhang zwischen Temperatur und $1/\chi$. Im roten Gebiet scheint die Neigung der Weißschen Geraden konstant zu sein, im blauen Far gebiet ist sie von der Konzentration abhängig. Die Abhängigkeit des Moments von der Konzentration hat wieder den gleichen Sinn, wie bei den wässrigen CoCl_2 -Lösungen (vgl. Fig. 19), eine Zunahme des Moments mit wachsender Verdünnung. Nach der Seite größerer Konzen-

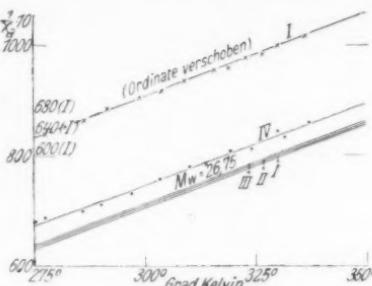


Fig. 14. FeCl_3 in H_2O .

$$\Theta_I = +55^\circ \text{ K} \quad I: p' = 6,60 \text{ (Urbs.)}$$

$$\Theta_{II} = +54,5^\circ \text{ K} \quad II: p' = 1,98$$

$$\Theta_{III} = +53^\circ \text{ K} \quad III: p' = 0,829$$

$$\Theta_{IV} = +42,5^\circ \text{ K} \quad IV: p' = 0,348$$

1) B. Cabrera u. E. Moles, An. Fis. Quim. **10**, S. 316, 1912.
2) R. Ladenburg, Ztschr. f. Phys. Chem. **126**, S. 133ff. 1927; Naturw. **8**, S. 5. 1920.

trationen hin konnte wegen der geringen Löslichkeit von CoCl_2 in Pyridin das Grenzmoment nicht erreicht werden.

Zwischen dem roten und blauen Farbgebiet liegt ein violett gefärbtes Mischgebiet. Das scheint sich magnetisch insofern bemerkbar zu machen, als der Temperaturverlauf von $1/\chi$ kein geradliniger ist (vgl. Fig. 15), man also nicht von einem

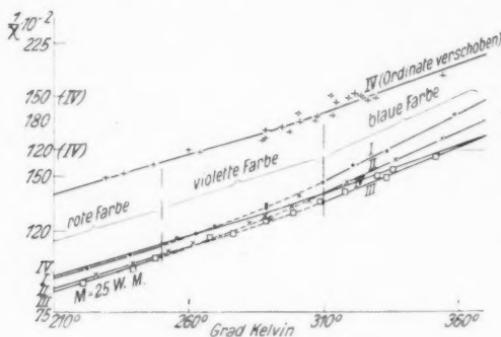


Fig. 15. CoCl_2 in Pyridin

I: $p' = 0,6294$ ● ● ● III: $p' = 0,3039$ □ □ □
 II: $p' = 0,4559$ × × × IV: $p' = 0,2280$ + + +

festen Moment sprechen kann. Ganz überraschend ist nun aber die Feststellung von Rohde und Vogt¹⁾, daß die objektiven Farbgebiete ganz anders liegen, daß erst bei 95°C das Mengenverhältnis der roten und blauen Form 1 beträgt und im Temperaturbereich des subjektiven Farbumschlags die rote Form fast allein in der Lösung vertreten ist. Der Widerspruch zu meinen Untersuchungen könnte dadurch erklärt werden, daß noch eine andere Molekülumwandlung, die sich in der Lichtabsorption nicht bemerkbar macht, in dem Gebiete des subjektiven Farbumschlags vor sich geht.

Meine magnetischen Messungen legen es nahe, zwei miteinander im Gleichgewicht stehende Träger anzunehmen, von denen der eine in tiefer, der andere in höherer Temperatur vorherrscht, während sie im Übergangsgebiet konkurrieren. Schlüsse auf die Art der chemischen Zusammensetzung der beiden Konfigurationen werden erst später gezogen werden.

1) I. Rohde u. E. Vogt, Ztschr. f. Phys. Chem. B 15. S. 353. 1932.

CoCl_2 violett
isofern
n $1/\chi$
einem

Bei Lösungen von CoCl_2 in Äthylalkohol kann von einer ausgesprochenen violetten Zwischenfärbung nicht die Rede sein. Der Farbumschlag liegt ungefähr bei -50°C .

Da meine Meßapparatur nur für Temperaturen bis -65°C geeignet war, erstreckte sich das untersuchte rote Gebiet nur auf etwa 15° . Das ist zu

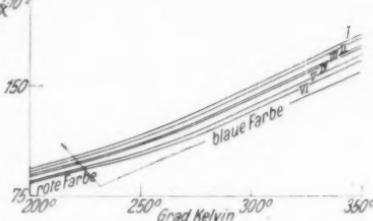
wenig, um über die Geradlinigkeit der $1/\chi$ -Kurven etwas Sichereres auszusagen. Trotz der Verschiedenheit der Farbumschläge bei Pyridin und Alkohollösungen zeigt das magnetische Verhalten keinen Unterschied. In beiden Fällen haben wir langsame stetige Übergänge der $1/\chi$ -Kurven aus dem roten in das blaue Gebiet, die sich durch sanft gebogene Kurvenstücke bemerkbar machen (vgl. Fig. 16).

Im blauen Temperaturgebiet oberhalb der Kurvenkrümmung liegen die Verhältnisse insofern anders als bei den Pyridinlösungen, als die verschiedenen Konzentrationen sich nur durch die Θ -Werte unterscheiden. Das Moment bleibt innerhalb der Meßgenauigkeit konstant. Der Unterschied gegen die Pyridinlösungen könnte auch hier an einer verschiedenen Urlösungskonzentration liegen.

Offenbar liegen die Verhältnisse bei den organischen Kobaltsalzlösungen ebenso kompliziert, wie bei den wässrigen. Das geht auch daraus hervor, daß sich der Magnetismus des Cobalts in Alkohollösungen mit der Zeit ändert. Jedoch scheinen die Alterungen nur eine Zunahme der Θ -Werte, aber keine Änderung des magnetischen Moments zu bewirken.

Bei Lösungen von CoCl_2 in Aceton sind die Alterungseffekte viel größer und erschweren die magnetischen Messungen noch stärker.

24. Im Falle des CoCl_2 in Äthylalkohol ist ein Vergleich meiner Resultate mit früheren möglich. A. Chatillon¹⁾ unter-

Fig. 16. CoCl_2 in Äthylalkohol.

I: $p' = 2,317$	$M_I = 19,03$
II: $p' = 1,533$	$M_{II} = 19,08$
III: $p' = 1,448$	$M_{III} = 19,08$
IV: $p' = 0,9653$	$M_{IV} = 18,96$
V: $p' = 0,6318$	$M_V = 18,94$
VI: $p' = 0,2975$	$M_{VI} = 18,93$

1) A. Chatillon, Ann. d. Chim. Phys. 9, S. 227. 1928.

suchte eine CoCl_2 -Lösung in Äthylalkohol im Temperaturgebiet von 0°C aufwärts, also nur im blauen Gebiet. Er fand eine lineare Temperaturabhängigkeit von $1/\chi$, aus der er ein Moment von 23 W. M. errechnen konnte. Die Diskrepanz mit meinem Wert 19 W. M. könnte damit zusammenhängen, daß Chatillon die spez. Suszeptibilität von Äthylalkohol als temperaturunabhängig voraussetzt, während meine Messungen einen ziemlich starken Temperaturkoeffizienten ergaben ($\alpha = -2,22 \cdot 10^{-4}$ bei 0°C). Tatsächlich würde dessen Berücksichtigung das Chatillonsche Moment verkleinern. Außerdem besteht ein Unterschied in unserem Verfahren zur Entwässerung des CoCl_2 . Das Kristallwasser wurde bei Chatillon zwischen 250 und 300°C ausgetrieben, das sich seiner Ansicht nach bildende unlösliche Oxyd abfiltriert. Dagegen (vgl. 10) trieb ich nach dem Beispiel von Groh das Kristallwasser bei 120°C im HCl-Strom aus.

Das elektrische Leitvermögen von CoCl_2 und NiCl_2 bei verschiedenen Auflösungsbedingungen

25. Aus ein und derselben hinreichend konzentrierten wässrigen Urlösung von CoCl_2 (b) und NiCl_2 stellte ich zwei gleiche Verdünnungen her, die eine sofort, nachdem das Salz aufgelöst war, die andere nach längerem Stehen der Urlösung. Magnetisch verhalten sich dann die beiden Lösungen vollkommen verschieden. Von Interesse schien der Versuch, eine Verschiedenheit auch in einer anderen Eigenschaft des Ions festzustellen, z. B. im elektrischen Leitvermögen. Das L-V. wurde nach Kohlrausch mit Wechselstrom in der Wheatstoneschen Brückenanordnung mit Telephon gemessen. Das Elektrolytgefäß befand sich in einem größeren Behälter mit Wasser, das dauernd gerührt wurde.

Das Ergebnis war zwar ein Unterschied in der Leitfähigkeit beider Lösungen, jedoch war der Effekt klein. Für das Äquivalentleitvermögen A ergab sich:

$$\frac{1}{2} \text{NiCl}_2; \eta = 32,12 \cdot 10^{-6} \left\{ \begin{array}{l} \text{Lösung a: } A_{18^\circ} = 90,3 [\text{cm}^{-1} \Omega^{-1}] \\ \text{Lösung b: } A_{18^\circ} = 89,1 [\text{cm}^{-1} \Omega^{-1}] \end{array} \right.$$

$$\frac{1}{2} \text{CoCl}_2; \eta = 38,00 \cdot 10^{-6} \left\{ \begin{array}{l} \text{Lösung a: } A_{20,5^\circ} = 95,6 [\text{cm}^{-1} \Omega^{-1}] \\ \text{Lösung b: } A_{20,5^\circ} = 94,6 [\text{cm}^{-1} \Omega^{-1}] \end{array} \right.$$

(η = Grammäquivalent im Kubikzentimeter Lösung).

Die Lösung a ist die Verdünnung der gealterten Urlösung. Lösung b ist aus der frischen Urlösung verdünnt. Die Genauigkeit der Leitfähigkeitsbestimmung betrug 2 Pro-

gebiet
d eine
moment
neinem
stillon
eratur-
iemlich
-4 bei
Ch-
Unter-
 CoCl_2 ,
 300°C
ösliche
n dem
HCl-

n wäss-
gleiche
fgelöst
Ma-
kommen
nieden-
stellen,
nach
eschen
trolyt-
Wasser,

Leit-
Für

dünnt.
? Pro-

mille, der Effekt ist also reell. Der Wert für NiCl_2 ist ein Mittelwert aus drei Meßreihen, die alle drei die gleiche Differenz zeigten. Die Verdünnungen a wurden dazu stets neu hergestellt.

Diskussion des Beobachtungsmaterials und theoretische Deutung

Zusammenstellung des Beobachtungsmaterials

- 26 In den Figg. 17—19 ist die Abhangigkeit des magnetischen Ionenzentrums von der Konzentration fur wabrige NiCl_2 -

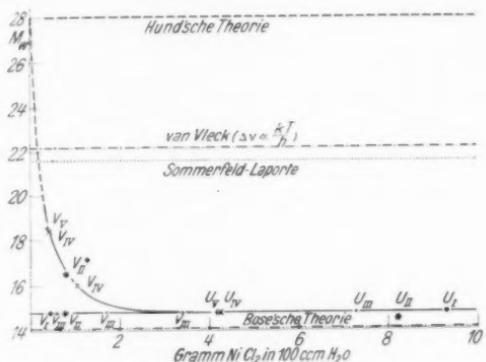


Fig. 17. Momente von Ni^{++} in Abhangigkeit von der Konzentration.

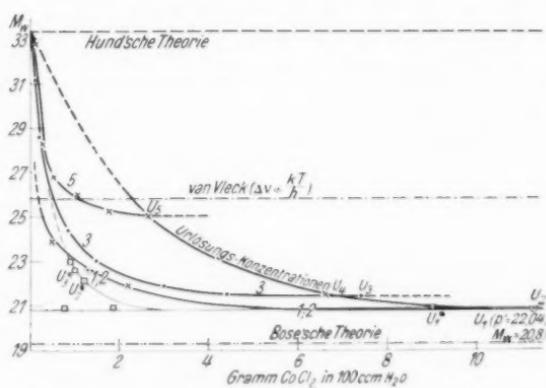


Fig. 18. Momente von Co^{++} (wäbr. Lös.) in Abh. von der Konz.
Dicker Strich: CoCl_3 (a), dünner Strich: CoCl_2 (b) (*)

und CoCl_2 -Lösungen und organische CoCl_2 -Lösungen dargestellt. Man erkennt, daß nach größer werdenden Konzentrationen

in jedem Fall ein Grenzmoment erreicht wird, außer bei CoCl_2 (blau) in Pyridin, wo man wegen der geringen Löslichkeit die Grenze nicht erreichen kann (Fig. 19). Auch sind die Grenzmomente vom Auflösungsverfahren des Salzes abhängig. Welches Moment unendlicher Verdünnung entspricht, läßt sich aus diesen Darstellungen nicht eindeutig entnehmen. Wählen wir statt der Konzentration als Abszisse die Verdünnung, so wird man einen endlichen Grenzwert als wahrscheinlicher betrachten als einen unendlichen (vgl. Fig. 20).

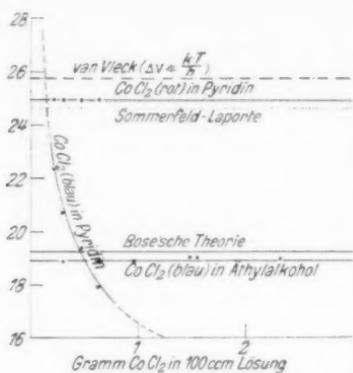


Fig. 19. Momente von Co^{++}
(aus organischen Lösungen)
in Abhängigkeit
von der Konzentration

Beziehungen zu bestehenden Theorien

27. Besonderes Interesse hat nun die Frage, ob die konzentrationsunabhängigen Momente oder die sicher ermittelten Grenzwerte bei großen Konzentrationen durch die Theorien wiedergegeben werden, und ob etwa die Theorie auch Anhaltspunkte für die Lage der nur unsicher bestimmten Grenzwerte bei unendlicher Verdünnung liefert.

Zur Orientierung über die quantentheoretische Bestimmung des magnetischen Ionenmoments verweise ich auf E. C. Stoner.¹⁾ Hund²⁾ fand für $\Delta \nu \gg \frac{k \cdot T}{h}$ (Termaufspaltung groß gegen die Wärmeenergie; alle Elektronen sind im Grundzustand)

$$p = 4,97 \cdot g \cdot \sqrt{j \cdot (j + 1)}.$$

Sommerfeld und Laporte³⁾ fanden für den anderen Extremfall ($\Delta \nu \ll \frac{k \cdot T}{h}$)

$$p = 4,97 \sqrt{\frac{\sum (2j + 1) g^2 (j + 1) j}{\sum (2j + 1)}}.$$

1) E. C. Stoner, Phil. Mag. 8, VII. S. 250 ff. 1929.

2) E. F. Hund, Ztschr. f. Phys. 33. S. 855. 1925.

3) A. Sommerfeld u. O. Laporte, Ztschr. f. Phys. 40. S. 333. 1927.

Zwischen diesen beiden Extremwerten müßten die experimentellen Werte liegen.

Laporte¹⁾ errechnete in der Eisenreihe kurz darauf mit der Sommerfeldschen relativistischen Dublettformel die wirklichen Δv . Die p -Werte waren den Hundschen außerordentlich benachbart.

van Vleck²⁾ fand mit Hilfe der Quantenmechanik für $\Delta v \gg \frac{k \cdot T}{\hbar}$ die Hundsche Formel; für $\Delta v \ll \frac{k \cdot T}{\hbar}$:

$$p = 4,97 \cdot \sqrt{l(l+1) + 4s(s+1)}.$$

Der Wert von p unterscheidet sich auch hier nur wenig von dem Sommerfeld-Laporteschen.

Bose³⁾ errechnete unter der Annahme, daß nur der Elektronenspin für das magnetische Moment bestimmend sei:

$$p = 4,97 \sqrt{4s(s+1)}.$$

Die Werte der Boeseschen Theorie kommen für die Elemente der Eisenreihe nach den bisherigen Befunden den experimentell bestimmten am nächsten.⁴⁾ Die Hundssche Theorie findet bekanntlich eine glänzende Bestätigung bei den seltenen Erden. Die an und für sich sehr gewagte Annahme Boeses, daß nur der Elektronenspin (nicht aber der Bahnmoment) zur Bestimmung des magnetischen Moments maßgebend sei, findet eine einleuchtende Erklärung durch E. C. Stoner.⁵⁾ Den Grund für das verschiedene magnetische Verhalten der seltenen Erden und der Eisenreihe glaubt Stoner in den Wechselwirkungen mit Nachbarionen oder -molekülen sehen zu müssen. Er glaubt, daß die in der äußeren unvollständig besetzten Schale sich befindenden magnetisierbaren Elektronen in den Elementen der Eisenreihe Wechselwirkungen mit Nachbarionen oder -molekülen ausgesetzt seien (analog zur Valenzbestätigung), dagegen die bei den seltenen Erden im Innern des Atoms liegenden magnetischen Elektronen nicht. Die Wechselwirkungen haben eine räumliche Festlegung der Elektronenbahnen zur Folge, die in keiner Richtung bevorzugt sein soll. Bei starker Wechselwirkung (die Wirkung des äußeren Magnetfeldes ist zu vernachlässigen) gilt die

1) O. Laporte, Ztschr. f. Phys. **47**, S. 761. 1928.

2) J. H. van Vleck, Phys. Rev. **31**, S. 587. 1928.

3) D. M. Bose, Ztschr. f. Phys. **43**, S. 864. 1927.

4) Vgl. auch W. J. de Haas u. C. J. Gorter, Proc. Amsterdam **33**, S. 1101. 1930.

5) E. C. Stoner, Phil. Mag. **8**, VII. S. 250. 1920.

Bosesche Formel, bei schwacher Wechselwirkung, wenn die Wirkung des äußeren Feldes überwiegt, gilt die Hundsche oder die van Vlecksche Theorie.

Kürzlich hat J. H. van Vleck¹⁾ mit Methoden der Matrizenmechanik quantitativ ausgerechnet, daß durch interatomare Kräfte tatsächlich das Bahnmoment ausgelöscht werden kann.

Die Lage der theoretischen Werte ersieht man aus Fig. 21.

28. Den Übergang zu den chemischen Erklärungsversuchen bildet die Ansicht von Joos²⁾, der die Diskrepanz zwischen Hundscher Theorie und dem Experiment in der ersten Übergangsreihe auf Komplexbildung zurückführt. Diese sei nicht mit der Quantentheorie zu fassen.

Hantzsch³⁾ glaubt, genauere Angaben über die vorhandenen Komplexe machen zu können. Seiner Ansicht nach sind in den Salzlösungen zwei Typen von Solvatkomplexen miteinander im Gleichgewicht, deren verschieden starkes Auftreten auch die verschiedene Färbung des Co^{++} bedingen soll, ein Pseudosalz (eine homöopolare undissoziierbare Bindung) von der Form $(X \text{ Sol}_2 \text{Cl}_2)$ und X mit der Koordinationszahl 4 und ein echtes Komplexsalz mit der Koordinationszahl 6: $(X \text{ Sol}_6)^{++} \text{Cl}_2^-$; in der Lösung besteht der Übergang:



Zwischen ihnen sind Zwischenstufen möglich (z. B. bei CoCl_2 in Pyridin ($\text{CoCl}_2 \text{Py}_4$)).

Daneben besteht speziell für CoCl_2 -Lösungen noch eine chemische Theorie von Groh⁴⁾, die den Unterschied in der Färbung durch einen Komplex von der Form $(\text{CoCl}_4)^{--}$ erklärt. Dieser sei der Träger der blauen Farbe, während die rote Farbe dem freien Co^{++} -Ion zukomme. Es besteht hier der Übergang:



Die Donnan- und Bassetschen⁵⁾ Versuche, die zeigten, daß bei Anlegung eines elektrischen Stromes in einer blauen

1) J. H. van Vleck, *Phys. Rev.* **37**, S. 467. 1931.

2) G. Joos, *Ann. d. Phys.* **81**, S. 1076. 1926; **85**, S. 641. 1928.

3) A. Hantzsch, *Ztschr. f. anorg. Chemie* **159**, S. 273. 1927. Derselbe und H. Carlssohn, *a. a. O.* **160**, S. 5. 1927. Derselbe, *a. a. O.* **166**, S. 237. 1927.

4) J. Groh u. R. Schmidt, *Ztschr. f. anorg. Chemie* **162**, S. 321. 1927. J. Groh, *a. a. O.* **146**, S. 305. 1925.

5) F. G. Donnan u. H. Basset, *Journ. Chem. Soc.* **81**, S. 939. 1902.

Kobaltsalzlösung blaue Ionen zur Anode und in einer roten Lösung die roten Ionen zur Kathode wandern¹⁾, stützen die Grohsche Theorie. Temperatur, Verschiedenheit des Lösungsmittels und in geringen Beträgen auch die Konzentration verschieben das Gleichgewicht.

29. Nach Fig. 20 scheint das Moment des Co^{++} -Ions, aus CoCl_2 in wäßrigen Lösungen errechnet, bei unendlicher Verdünnung dem Wert

der Hundischen Theorie zuzustreben. Die Momente der stärksten Verdünnungen sind wegen des geringeren Effekts mit einer größeren Ungenauigkeit behaftet. Messungen bei noch stärkeren Verdünnungen waren deshalb auch zwecklos.

Betrachten wir auf der anderen Seite den Grenzwert der Momente bei großen Konzentrationen, so liegt dieser bei NiCl_2 und CoCl_2 in wäßrigen Lösungen sehr

wenig oberhalb des Wertes der Boseschen Theorie (Figg. 17 und 18). Nach der Stonerschen Deutung der Boseschen Theorie hätten wir also eine starke magnetische Wechselwirkung anzunehmen, die die Elektronenbahnen festlegt. Um weiterhin in anschaulicher Übereinstimmung mit meinem experimentellen Resultat zu bleiben, muß noch angenommen werden, daß die Stonersche Wechselwirkung in der Hauptsache zwischen den Kationen und den Anionen besteht, weniger mit den Lösungsmittelmolekülen, denn sonst könnte man die Abnahme der Wechselwirkung mit abnehmender Konzentration nicht erklären.

30. Es ist wohl zu unterscheiden zwischen festen, koordinativ gebundenen und lockeren, das Elektronengefüge des Zentralatoms nicht zerreißenden Komplexen. Wie auch

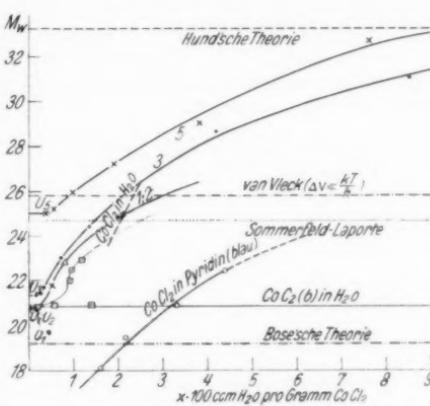


Fig. 20. Momente von Co^{++} in Abhängigkeit von der Verdünnung.
 CoCl_2 (b) dünner Strich (*)
 5, 3, 2, 1 entsprechend Fig. 18

1) S. Freed u. C. Caspar, Journ. Chem. Soc. 52, S. 2632. 1930 zeigten, daß anomale Ionewanderung nicht notwendig mit Komplexbildung durch Nebenvalenzbindung verbunden zu sein braucht.

Klemm¹⁾, so wollen wir die ersten mit *Durchdringungskomplexen* bezeichnen, die letzteren aber mit *Anlagerungskomplexen* (Klemm bezeichnet sie mit „echten Komplexen“; dieser Begriff scheint mir leicht zu Verwirrungen führen zu können). Die Stonersche Wechselwirkung der Ionen in konzentrierter Lösung kann höchstens mit der Bildung von Anlagerungskomplexen identisch sein, denn bei Bildung von Durchdringungskomplexen wird (entsprechend der Sidgwickischen Regel)²⁾ die Elektronenzahl geändert.

Nun wird allerdings der Momentwert der Boeseschen Theorie für das Co^{++} -Ion von den experimentell bestimmten magnetischen Momenten der blauen Konfiguration teilweise unterschritten. Der blaue Teil von CoCl_2 in Äthylalkohol hat ein konzentrationsunabhängiges Moment von 19,0 W. M. gegen 19,3 W. M. (Bose vgl. Fig. 19). Viel deutlicher ist die Unterschreitung für die blaue Lösung von CoCl_2 in Pyridin. Es liegt nahe, sich die Wechselwirkung hier noch weiter fortgeschritten zu denken als bei dem Co^{++} -Ion in wäßrigen Lösungen und einen Übergang zum Durchdringungskomplex anzunehmen. Da der Dissoziationsgrad in Pyridinlösungen sehr gering ist, müßten undissoziierbare Pseudokomplexe entstehen. In welchem Mengenverhältnis dabei schon Durchdringungskomplexe entstanden sind, kann nicht entschieden werden.

Die Konzentrationsabhängigkeit des Moments in Pyridin würde darauf hindeuten, daß auch diese Durchdringungskomplexe mit Anionen und nicht mit Lösungsmittelmolekülen gebildet werden.

31. Wie erklärt sich nun die Konzentrationsunabhängigkeit des magnetischen Moments? In einer konzentrierten Urlösung kann man sich während und kurz nach der Auflösung folgenden Vorgang denken: Die Ionen sind zuerst alle frei (die Momente entsprechen den Hundschens Werten) und werden allmählich durch Richtkräfte der Ionen festgelegt. (Die Momente nähern sich dem Boeseschen Wert.) Ist diese zeitlich sich mehrende Richtkraft noch nicht stark genug, so löst sich bei Verdünnung durch die thermische Bewegung der Lösungsmittelmoleküle der sich bildende Komplex, im anderen Fall ist er auch nach der Verdünnung stabil.

1) W. Klemm, Ztschr. f. angew. Chem. **44**, S. 250. 1931; W. Klemm und Mitarb., Ztschr. f. anorg. Chem. **201**, S. 1 ff. 1931.

2) N. V. Sidgwick, Leipz. Vortr. 1928 (Quantentheorie und Chemie) S. 128.

32. Es folgt weiterhin aus meinem Beobachtungsmaterial, daß der Magnetismus viel weitergehende Schlüsse als die subjektiv bestimmte Farbe von Kobaltsalzlösungen gestattet. Z.B. wird die Konzentrationsabhängigkeit oder -unabhängigkeit von CoCl_2 -Lösungen durch die Farbe nicht angezeigt. Man findet beides bei der roten, wie bei der blauen Konfiguration. Daher wird keine Theorie, die ein Gleichgewicht nur zwischen der roten und der blauen Konfiguration annimmt, die magnetischen Befunde erklären. Zwar sind die Momente des roten CoCl_2 im allgemeinen größer, als die des blauen. Aber *ein einfacher Zusammenhang zwischen Farbe und Magnetismus besteht nicht.*

33. Fig. 21 gibt noch einmal zusammenfassend das gesamte sich auf das Moment beziehende magnetische Material.

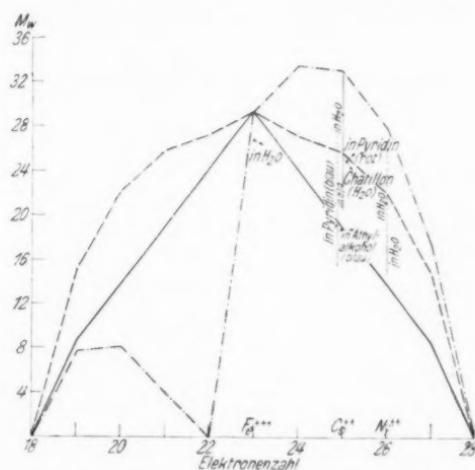


Fig. 21. Ionenmomente in der Eisenreihe.

$$\begin{aligned}
 & \text{Hund } (4,97 \cdot g \sqrt{j(j+1)}) \\
 & \text{van Vleck } (4,97 \cdot g \sqrt{4(s+1)s + l(l+1)}) \\
 & \text{Bose } (4,97 \sqrt{4s(s+1)})
 \end{aligned}$$

Im allgemeinen fallen die Momentwerte gut zwischen Boese-sche und Hundsche Theorie. Die punktierten Verlängerungen sind nicht durch Experimente belegt. Sie werden aber durch die Momentkonzentrationskurven nahegelegt. Außer einem Teil der blauen Kobaltsalze fällt auch das konzentrations-

unabhängige Moment des Fe^{+++} aus dem theoretisch begründeten Bereich heraus. Bei dem dreifach ionisierten Eisen und dem zweifach ionisierten Mangan schneiden sich Hundsche und Bosesche Kurve. Die Bosewechselwirkung dürfte hier das Moment nicht ändern. Deshalb schien mir die Untersuchung von Ferrichloridlösungen von besonderem Interesse. Das Moment war zwischen $p = 6,60 - 0,348$ zwar konstant. Der errechnete Momentwert jedoch liegt bedeutend tiefer als der gemeinschaftliche Hund-Bosesche Wert (vgl. Fig. 21). Möglicherweise spricht auch das für eine Überschreitung der Bosewechselwirkung zum Durchdringungskomplex hin.

Kritik der Darstellung der Konzentrationsabhängigkeit des magnetischen Moments von Co^{++} und Fe^{+++} durch ältere Autoren

34. Meine Beobachtungen zeigen, daß statt des Curiegesetzes $\chi \cdot T = C$ für die untersuchten Lösungen das Weissche Gesetz: $\chi(T - \Theta) = C$ gilt, wenn man die Mischfarbengebiete der organischen Lösungen des CoCl_2 ausschließt. Die Momentwerte älterer Autoren, die aus Messungen bei Zimmertemperatur unter Voraussetzung des Curiegesetzes für die gleichen Lösungen errechnet wurden, und die Darstellung ihrer Konzentrationsabhängigkeit (Co^{++} und Fe^{+++}) müssen daher auch notwendig unkorrekt sein. Der Konzentrationsverlauf ist ein ganz anderer. Ja bei den Ferrichloridlösungen im Konzentrationsbereich von $p' = 6,60 - 0,348$ ist von Cabrera und Mitarbeitern¹⁾ eine Momentabhängigkeit gefunden, wo das Moment konzentrationsunabhängig ist.

Die Cabreraseschen Kurven für die Abhängigkeit des Moments von der Konzentration²⁾ konnten ihrer Form nach reproduziert werden, indem ich für meine Meßpunkte bei Zimmertemperatur eine Gültigkeit des Curieschen Gesetzes annahm (vgl. Figg. 22 und 23). Die Übereinstimmung kann wegen der großen Variabilität jedoch nur qualitativ sein. Darüber hinaus müssen bei FeCl_3 zum Vergleich die Cabreraseschen Kurven bei HCl-Zusatz herangezogen werden.³⁾

Erwähnt sei noch, daß auch bei anderen früher untersuchten Salzen, die von mir nicht gemessen sind, die Voraus-

1) B. Cabrera und E. Moles, *An. Fis. Quim.* **10**, S. 316. 1912; **11**, S. 398. 1913; *Arch. Gen.* **35**, S. 425; **36**, S. 502. 1913; *Trab. Lab. Madrid* 1.

2) B. Cabrera, Jimeno und M. Marquina, *An. Fis. Quim.* **14**, S. 357. 1916; A. Trümpler, *Diss. Zürich* 1913; A. Quartaroli, *Gaz. Chim. Ital.* **46**, S. 271. 1916.

3) B. Cabrera, *Journ. Chim. Phys. Genf* **16**, S. 468. 1918.

setzung des Curieschen Gesetzes wahrscheinlich unzulässig war und damit auch die darauf gegründeten Schlüsse hinfällig sind. Bei der Untersuchung von Salzlösungen muß unter allen

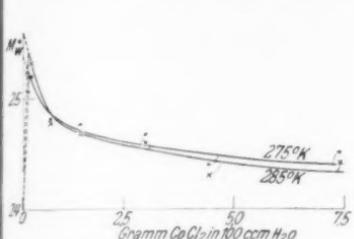


Fig. 22.
CoCl₂(a) in H₂O (Meßreihe 3).
Falsche Darstellung (Curiegesetz)

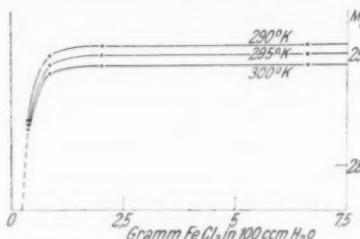


Fig. 23.
FeCl₃ in H₂O + Spuren HCl.
Falsche Darstellung (Curiegesetz)

Umständen die Änderung von χ mit der Temperatur gemessen werden.

Zusammenfassung

1. Es wurden die Suszeptibilitäten von wäßrigen NiCl₂-, CoCl₂- und FeCl₃-Lösungen, sowie von CoCl₂-Lösungen in Pyridin und Äthylalkohol in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration untersucht und der Temperaturverlauf der Suszeptibilität der Lösungsmittel Wasser, Äthylalkohol, Aceton und Pyridin bestimmt.

2. Der Temperaturverlauf der Suszeptibilität des Wassers stimmt innerhalb der Meßgenauigkeit (2 Promille) mit anderen überein. Für Aceton und Äthylalkohol scheint die Abhängigkeit von Suszeptibilität und Temperatur geradlinig zu sein. Temperaturkoeffizient: $\alpha_{\text{Aceton}} = -3,3 \cdot 10^{-4}$, $\alpha_{\text{Alkohol}} = -2,2 \cdot 10^{-4}$. Die Suszeptibilität von Pyridin scheint temperaturunabhängig zu sein: $\chi = -0,609 \cdot 10^{-6}$.

3. In normalen Fällen scheint der Temperaturverlauf der spez. Suszeptibilität durch das Weißsche Gesetz ($\chi(T - \Theta) = C$) gegeben. Die älteren Errechnungen der Momente aus den Messungen der Suszeptibilität bei einer festen Temperatur unter der Hypothese des Curieschen Gesetzes ($\chi \cdot T = C$) sind nicht zulässig.

4. Ein einfacher Zusammenhang zwischen Paramagnetismus und Farbe besteht bei den untersuchten Lösungen nicht. Es wurden Änderungen des magn. Moments festgestellt, ohne daß sich die subjektiv beurteilte Farbe änderte.

5. Die Abhängigkeit des magnetischen Moments von der Konzentration scheint in einer mit wachsender Verdünnung allmählich abnehmenden Wechselwirkung mit benachbarten Anionen begründet zu sein, wodurch die *l*-Momente im Sinne von Stoner ausgelöscht werden. Die blaue Konfiguration des Co^{++} -Ions überschreitet die Stonersche Wechselwirkung zu den koordinativ gebundenen Komplexen hin.

6. Für die Änderungen des magnetischen Moments mit der Konzentration ist die Konzentration der Urlösung einer Lösungsreihe maßgebend. Von den verwickelteren Verhältnissen bei CoCl_2 (a) abgesehen gilt folgender Satz: Bei hinreichend starkem Urlösungsgehalt ist das Moment konzentrationsunabhängig, bei schwachem Urlösungsgehalt abhängig.

Der Helmholtzgesellschaft danke ich für den zur Verfügung gestellten Elektromagneten nach P. Weiss, der Firma Leitz, Wetzlar, für Mikroskop und Mikrometerschraube.

Hrn. Prof. Grüneisen bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine wertvolle Unterstützung bei der Herstellung zu großem Dank verpflichtet, ebenso Hrn. Dr. Vogt, der vorliegende Arbeit außerordentlich gefördert hat.

Marburg (Lahn), Physikalisches Institut.

(Eingegangen 24. Dezember 1931)

Nachtrag: Über den Einfluß der Auflösungsbedingungen auf die Konzentrationsabhängigkeit des magnetischen Moments wurde am 5. 12. 1931 in der Sitzung des Gauvereins Hessen der D. Phys. Ges. in Gießen vorgetragen. Am 7. 12. 1931 wurde der Pariser Akademie durch Hrn. P. Weiß eine Note des Hrn. Lallemand mitgeteilt, in der der gleiche Gegenstand behandelt ist (*Compt. rend.* 193, S. 1323. 1931).

Die Durchlässigkeit dünner Platinschichten im Wellenlängenbereich von 0,25 bis 2,5 μ

Von Erich Schuch

(Mit 9 Figuren)

1. Frühere Untersuchungen

In der photographischen Spektralphotometrie werden zur Herstellung von Intensitätsmarken, d. h. zur quantitativ erfassbaren Schwächung eines Lichtstromes, nach dem Vorgang von Dorgelo¹⁾ oft dünne Platinschichten verwendet, die in variabler Dicke als Keile oder in Stufenform auf Quarz- oder Glasplatten durch Kathodenerstreuung oder Verdampfung niedergeschlagen werden.

Für geringe Genauigkeitsansprüche genügt es, derartige Platinkeile als Neutralkeile zu betrachten, da die Durchlässigkeit²⁾ der Platinschichten relativ wenig von der Wellenlänge abhängt. Für eine genauere Photometrie ist jedoch eine exakte Kenntnis der Wellenlängenabhängigkeit der D. derartiger Schichten erforderlich.

Aus den schon vorliegenden Messungen bindende Schlüsse auf diese Abhängigkeit zu ziehen, ist nicht angängig, da sie zu widersprechenden Resultaten führen. Von diesen Arbeiten seien die wichtigsten im folgenden genannt.

Hagen und Rubens³⁾ untersuchten Platinschichten von 20—90 μ Dicke in dem Wellenlängenbereich von 0,326 bis 2,5 μ . Sie fanden für alle Schichtdicken eine Abnahme der D. mit wachsender Wellenlänge. Allerdings ist bei diesen Dicken die D. sehr gering, sie erreicht maximal noch nicht 10 Proz.

Artigas⁴⁾ stellte an den von ihm untersuchten Platinschichten Zunahme der D. mit wachsender Wellenlänge im Bereich von 0,5—0,6 μ fest. Die Schichtdicke ist jedoch nicht angegeben.

1) H. B. Dorgelo, Ztschr. f. Physik 31, S. 827. 1925.

2) Unter „Durchlässigkeit“ (D.) ist im folgenden der in Prozenten des einfallenden Lichtstromes gemessene, durch eine Schicht hindurchgelassene Lichtstrom verstanden.
$$\left(D = \frac{J_d}{J_e} \cdot 100 \right).$$

3) E. Hagen u. H. Rubens, Ann. d. Phys. 8, S. 432. 1902.

4) F. Artigas, Rev. d'opt. 5, S. 217. 1926.

Im kurzweligen Gebiet ($0,2260$ — $0,4358 \mu$) maßen Goldschmidt und Dember¹⁾ die D. in Abhängigkeit von Wellenlänge und Schichtdicke, die zwischen 0 und $25 \text{ m}\mu$ lag. Für Wellenlängen größer als $0,330 \mu$ wird in Übereinstimmung mit den Resultaten von Artigas festgestellt, daß für alle untersuchten Dicken die D. mit wachsender Wellenlänge zunimmt. Unterhalb dieser Wellenlänge stellten die Verf. deutliche Maxima und Minima der D. fest, die um so ausgeprägter sind, je dünner die Schicht ist.

Im sichtbaren Gebiet ($0,365$ — $0,85 \mu$) hat dann Kienle²⁾ genaue Untersuchungen an einem Stufenkeil und an einem kontinuierlichen Platinkeil angestellt, die zu übereinstimmenden Resultaten führten. Für Schichten, deren D. unterhalb 40 Proz. liegt, findet er Abnahme der D. mit wachsender Wellenlänge; bei Schichten größerer D. nimmt die D. mit wachsender Wellenlänge zuerst ab und dann zu. Die aller dünnsten Schichten scheinen diese Umkehr nicht mehr zu zeigen, eher ist eine ständige Zunahme der D. mit wachsender Wellenlänge festzustellen.

Die Resultate der zuletzt genannten Arbeiten lassen sich in dem gemeinsamen Spektralgebiet von $0,365$ — $0,4358 \mu$ vergleichen. Sie stehen in völligem Widerspruch zueinander. Allerdings muß man hierbei folgendes bedenken: Goldschmidt und Dember brachten ihre Schichten nur für sehr kurze Zeit mit Luft in Berührung und untersuchten sie zur Vermeidung etwaiger Veränderungen im Hochvakuum; Kienle dagegen stellte seine Messungen an Keilen an, die nicht gegen äußere Einflüsse geschützt waren, da die einfache Verwendung in der Photometrie dies ohnehin ausschließt.

In noch einem anderen Punkte unterscheiden sich diese Arbeiten wesentlich. Die Schichtdicke spielt bei der Abhängigkeit der D. von der Wellenlänge eine große Rolle. Nach Kienle ergibt sich im sichtbaren Gebiet die größte Abhängigkeit bei 10—40 Proz. D., für dickere und dünneren Schichten ist der Gang nicht so groß. Nach Goldschmidt und Dember dagegen ist im U.-V. die Schicht um so neutraler, je dicker sie ist.

Oberhalb $0,85 \mu$, wo Platinkeile auch noch in der photographischen Spektralphotometrie Verwendung finden können, fehlen bis auf die schon erwähnte Arbeit von Hagen und Rubens exakte Messungen.

1) H. Goldschmidt u. H. Dember, *Ztschr. f. techn. Physik* 7, S. 137. 1926.

2) H. Kienle, *Ztschr. f. Astrophys.* 1, S. 13. 1930.

Gold-Wellenläng. Für die Arbeit mit den unter- schiedlichen Wellenlängen nimmt man eine Platinstufenkeile in der Photometrie Verwendung finden können, so wurden die Keile überhaupt nicht gegen äußere Einflüsse geschützt.

2. Herstellung der Platinenschichten

a) Zerstäubungsapparatur

Zur Herstellung der Platinenschichten diente eine Zerstäubungsapparatur, die im folgenden kurz beschrieben sei.

Fig. 1 zeigt maßstäblich die Zerstäubungsapparatur, eine mit einem großen Schliff versehene Glaskugel (16 cm Durchmesser). Die Kathode *K* besteht aus reinstem Platin in Blechform der Größe 30×30 mm.

Ihr gegenüber ist die Aluminiumanode *A* angebracht. Um eine stufenförmige Platinierung der Glas- oder Quarzplatten zu erhalten, wurde eine besondere Vorrichtung verwendet. Als Träger der zu bestäubenden Platte

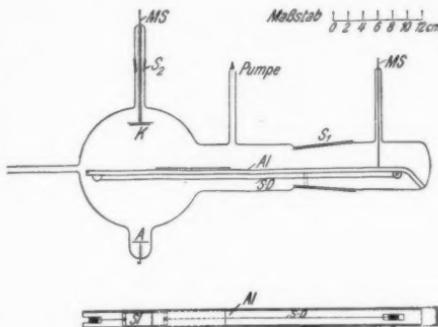


Fig. 1. Zerstäubungsapparatur
K Kathode *S-D* Stahldraht
A Anode *MS* Messingstifte
Al Aluminiumschiene *S₁, S₂* Schlitte
Sl Schlitten

dient ein Schlitten *Sl*, der auf einer Aluminiumschiene von U-förmigem Querschnitt gleiten kann. Zur Bewegung des Schlittens sind seine Enden durch einen dünnen Stahldraht über zwei an der Schiene befestigte Rädchen verbunden. Ein Schliff ermöglicht die Drehung des rechten Rädchen und damit die Bewegung des Schlittens von außen her. Ein an dem Stahldraht befestigter Zeiger lässt an einer festen Millimeterskala die Stellung des Schlittens ablesen. Eine teilweise Abdeckung der Gleitbahn ermöglicht ein Abschirmen der zu bestäubenden Platte. Die ganze Gleitbahn ist in dem beweglichen Teil des Schlittens befestigt und kann mit diesem aus der Apparatur herausgenommen werden.

Für die Zerstäubung diente gleichgerichteter Wechselstrom. Die Spannung betrug etwa 2400 Volt, die Stromstärke 1—2 mA.

b) Herstellung der Schichten

Das Platin wurde auf optisch plane Glas- bzw. Quarzplatten der Größe $45 \times 19 \times 3$ mm niedergeschlagen. Aus später zu erwähnenden Gründen waren diese nicht planparallel, sondern ganz schwach keilförmig in ihrer Längs- oder Querrichtung geschliffen. Nach sorgfältigster Reinigung wurden sie auf den Schlitten der Schiene gelegt und dann unter den abgedeckten Teil der Schiene gebracht.

Als Füllgas wurde Stickstoff verwendet. Er wurde über ein Trockengefäß mit P_2O_5 und eine durch flüssige Luft gekühlte Vorlage in die Zerstäubungsapparatur eingelassen. Der reine Stickstoff wurde nach dem von Tiede¹⁾ angegebenen Verfahren hergestellt und in einem Vorratskolben aufbewahrt.

Nach langer Evakuierung und oftmaligem Durchspülen mit Stickstoff wurde mit der Zerstäubung begonnen, bei einem Druck von etwa 10^{-2} mm Hg. Die Stromstärke und Spannung wurden dabei etwa so gewählt, wie später bei der Herstellung der Keile. Nach längerer Vorzerstäubung (oft 1—2 Std.) wurde die zu bestäubende Platte stufenweise und entsprechend lange der Zerstäubung ausgesetzt. Um zu erreichen, daß die einzelnen Stufen sich scharf voneinander abhoben, mußte die abdeckende Platte der Glasplatte so nahe wie möglich gebracht werden. Am geeignetsten erwies es sich, die abdeckende Platte direkt auf der Glasplatte schleifen zu lassen.

3. Meßmethoden

a) Durchlässigkeitmessungen

Die prozentuale D. ist durch den Quotienten $J_d/J_e \cdot 100$ gegeben; daher mußten J_d und J_e jeweils für monochromatisches Licht ermittelt werden.

a) Messungen im Ultravioletten

Im U.-V. diente für diese Messungen eine Quarzphotozelle (Kaliumzelle mit Argonfüllung von Günther und Tegetmeyer, Braunschweig). Als Lichtquelle kam eine Quarz-Hg-Lampe zur Verwendung, deren Licht mit Hilfe eines Quarzmonochromators (von Schmidt & Haensch, Berlin) zerlegt wurde.²⁾

1) E. Tiede, Chem. Ber. 49. S. 1742. 1916.

2) Da es sich um eine nur geringe Wellenlängenabhängigkeit handelte, konnte auf doppeltes Monochromatisieren verzichtet werden.

Da die Stufenkeile nicht nahe genug an den Monochromator-austrittsspalt gebracht werden konnten, mußte dieser auf die Stufen abgebildet werden, wozu die Kombination einer Plan-konvexlinse mit einer Zylinderlinse diente. Das die Platten durchsetzende Lichtbündel war nur schwach konvergent, der halbe Öffnungswinkel betrug etwa $1,5^\circ$. Der photoelektrische Strom wurde durch Messung des Spannungsabfalles an einem Hochohmwiderrand mit Hilfe eines Quadrantenelektrometers in Quadrantenschaltung bestimmt. Für die D.-Messungen ist jedoch, wie wir später sehen werden, weder die Kenntnis der absoluten Größe des Spannungsabfalles noch die des entsprechenden Photostromes erforderlich, sondern nur die der Elektrometerausschläge α , die der Spannung und damit dem Photostrom proportional sind.

Der Hochohmwiderrand bestand aus kathodisch auf einer Glasmöhre niedergeschlagenem Platin. Ein Widerstand von 10^{11} Ohm erwies sich am geeignetsten. Die Kapazität des Elektrometers und der Zuleitung betrug etwa 60 cm. Die Empfindlichkeit des Elektrometers war bei 3 m Skalenabstand etwa 1000 mm pro Volt. Die Photostromstärken waren von der Größenordnung 10^{-11} Amp. Elektrometer und Photozelle waren in geerdeten, durch ein weites geerdetes Rohr verbundenen Blechkästen untergebracht.

Da die Photozelle neu geliefert war, wurde sie erst einer näheren Untersuchung unterzogen.

Nach Steinke¹⁾ besteht zwischen Photostromstärke i und einfallender Intensität J der Zusammenhang $J = C i^z$. Da in unserem Falle i proportional dem reduzierten Elektrometerausschlag α ist, so folgt auch $J = C \alpha^z$; z ist die sogenannte Zellkonstante, C eine Konstante, die für die Ermittlung der D. ohne Bedeutung ist. Nach Steinke ist z eine Funktion der Wellenlänge. Stellt man also $\log J$ als Funktion von $\log \alpha$ dar, so erhält man eine Gerade, deren Steigung den Wert von z liefert. Die verschiedenen Intensitäten wurden durch Verwendung eines rotierenden Sektors²⁾ erhalten.

An Stelle dieses Verfahrens kann man natürlich auch auf rein graphischem Wege vorgehen, indem man die für bekannte Intensitäten erhaltenen Elektrometerausschläge als Funktion der Intensität darstellt und interpolatorisch die zu einem Ausschlag α_x gehörige Intensität J_x ermittelt.

Die nach beiden Methoden erreichte Meßgenauigkeit schwankt zwischen 0,5 und 1 Proz.

1) E. Steinke, Ztschr. f. Physik 11. S. 215. 1922.

2) A. E. Weber, Ann. d. Phys. 45. S. 801. 1914.

Bemerkung über das Verhalten der benutzten Photozelle

Für die Linien $\lambda = 0,3130 \mu$, $0,365 \mu$, $0,4047 \mu$, $0,4358 \mu$ und $0,5461 \mu$ erwies sich für die untersuchte Zelle das Resultat Steinkes als richtig, wenn auch für $\lambda = 0,3130 \mu$ nicht mehr bei sehr kleinen Intensitäten.

Im folgenden seien für die verschiedenen Spannungen und Wellenlängen die Werte von z zusammengestellt.

Tabelle 1
Die Zellkonstante als Funktion von Wellenlänge und Zellspannung

Zellspannung	λ in μ				
	0,5461	0,4358	0,4047	0,3650	0,3150
78,0 Volt	1,080	1,020	1,036	1,100	1,330
96,5 "	1,111	1,038	1,050	1,107	1,350
126,0 "	1,118	1,041		1,112	1,364

Es sei noch erwähnt, daß sich z. B. für $\lambda = 0,2536 \mu$ $z = 1,643$ bei 96,5 Volt Zellspannung ergab, bei 126 Volt $z = 1,657$.

Auffallend ist, daß das Minimum der Zellkonstanten, das für alle Spannungen bei $\lambda = 0,4358 \mu$ liegt, mit dem Maximum der Empfindlichkeit der hydrierten Kaliumzelle zusammenfällt, während Steinke das Minimum der Zellkonstanten im grünen Gebiete bei $\lambda = 0,535 \mu$ ebenfalls für eine Kaliumzelle mit Argonfüllung fand.

Für die anderen Linien der Hg-Lampe im U.-V. zeigten sich jedoch Abweichungen in der Richtung, daß α kleiner war als es für $J = Cz^2$ hätte sein müssen. Bei den stärkeren Linien stimmte die Abhängigkeit noch bis etwa 50 Proz. der ursprünglichen Intensität. Für kleinere Intensitäten ließ sich jedoch keine Gerade mehr zeichnen. Daher wurden für alle diese Linien die Intensitäten graphisch ermittelt. Die Ursache dieser Nichtlinearität ist wohl auf Eigentümlichkeiten der Zelle zurückzuführen. Alle sonstigen vielleicht in Frage kommenden Ursachen wurden genügend untersucht und erwiesen sich als einflußlos. Man könnte höchstens an der Verwendbarkeit des rotierenden Sektors selbst zur Eichung des Elektrometers nach Intensitäten zweifeln, was wohl nicht berechtigt ist.¹⁾

β) Messungen im sichtbaren Gebiet

Im Sichtbaren wurde ebenfalls noch mit der Zelle gemessen, jedoch nur für die Linien $0,4047 \mu$, $0,4358 \mu$ und $0,5461 \mu$. Zur Ergänzung und Kontrolle mußten daher noch weitere Messungen in diesem Gebiete vorgenommen werden. Hierzu diente ein Spektralphotometer²⁾ nach König-Martens. Es wurde auch hier mit homogenem Licht gearbeitet, um Spaltbreitekorrek-

1) Vgl. G. H. Carruthers u. Th. Harrison, Phil. Mag. 7. S. 792. 1929 u. Phil. Mag. 8. S. 210. 1930.

2) Die Universitätssternwarte verdankt das Spektralphotometer einer Stiftung der Vereinigung von Freunden und Förderern der Universität Frankfurt a. M.

tionen, wie sie bei Verwendung kontinuierlichen Lichtes nötig gewesen wären, zu vermeiden. Als Lichtquelle dienten mit Helium oder Neon gefüllte Geißlersche Röhren.

Die vor dem Photometer befindliche Beleuchtungseinrichtung war die folgende (vgl. Fig. 2):

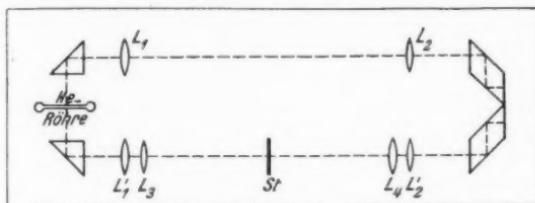


Fig. 2. St Stufenkeil, L Linsen

Das Licht der Heliumröhre R gelangte in üblicher Weise auf zwei Wegen zum Eintrittsspalt des Photometers. Die Kapillare stand gerade im Brennpunkt der Linsen L_1 und L'_1 ; L_2 und L'_2 bildeten die Kapillare auf den Spalt des Spektralphotometers ab. Da die Stufen der Platinschichten nur 5 mm breit waren, mußte in dem einen Strahlengang die Kapillare auf die Stufen abgebildet und dann das divergierende Licht parallel gemacht werden, was durch zwei völlig gleiche Achromate L_3 und L_4 bewirkt wurde.

Bei der Messung hat man auf Gleichheit der Halbschatten einzustellen. Bedeuten φ und φ_0 die Einstellungen des Analy-sators bei geschwächter und ungeschwächter Intensität, so ist die prozentige D . D bestimmt durch $D = \frac{\tan^2 \varphi}{\tan^2 \varphi_0} \cdot 100$.

In üblicher Weise wird nicht der Winkel φ selbst, sondern der doppelte Winkel 2φ als Differenz zweier benachbarter Einstellungen auf Gleichheit der Halbschatten bestimmt. Die mit dem Photometer erhaltenen D -Werte sind auf 1—2 Proz. genau.

$\gamma)$ Messung im Ultraroten

Im roten Ende des Spektrums und im U.-R. wurde mit einem Boysschen Mikroradiometer gemessen.¹⁾ Da die Messungen im Sichtbaren und im U.-V. einen nur kleinen Gang der D . mit der Wellenlänge ergaben, konnten die Messungen mit kontinuierlichem Lichte vorgenommen werden. Als Strahlungsquelle diente in diesem Falle eine kleine mit Gleichstrom gespeiste

1) Cambridge, Scientific Instrument Company, England.

Glühfadenlampe (Typ Hauskino, 8 Volt, 1 Amp.). Ein Ultraspiegelspektrometer nach Rubens (von Schmidt & Haensch, Berlin) zerlegte das Licht. Als Prismenmaterial diente Steinsalz.

Bei dem Mikroradiometer kann man die Ausschläge proportional den einfallenden Intensitäten setzen. Um die D. zu ermitteln, hat man das am Anfang von 3. erwähnte Verhältnis der Ausschläge zu bilden. Der Fehler ist kleiner als 0,5 Proz.

b) Reflexionsmessungen

Da bei bekanntem Durchlässigkeits- und Reflexionsvermögen und bei bekanntem Absorptionsindex einer Schicht ihre Dicke berechnet werden kann, so wurden noch Reflexionsmessungen ausgeführt, allerdings nur im sichtbaren Gebiet mit dem Spekralphotometer. Dabei war der eine Strahlengang genau wie oben, in den anderen wurde eine Anordnung gebracht, wie sie Fig. 3 zeigt. St bedeutet den zu untersuchenden Stufenkeil, L_3 , L_4 und L_5 Achromate, 1, 2, 3 . . . 8 total reflektierende Prismen.

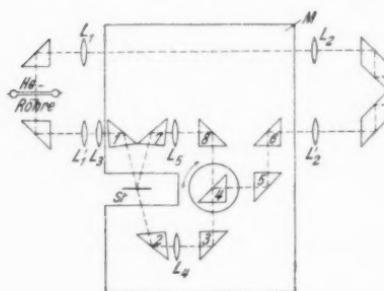


Fig. 3.
L Linsen St Stufenkeil
1-8 rechtw. Prismen M Messingplatte

konnten D. und Reflexion (R) direkt nacheinander bestimmt werden. Auch hier wurde wieder die Kapillare auf die Stufen abgebildet und das divergierende Licht durch L_4 und L_5 parallel gemacht. Diese müssen daher justierbar sein. Das Justieren der Anordnung war zwar schwierig, aber genügend genau durchführbar. Wie Fig. 3 zeigt, war senkrechte Inzidenz nicht möglich, vielmehr mußte ein Einfallswinkel von etwa 90° gewählt werden. Die Anordnung hatte den Vorteil, einem möglichst symmetrischen Strahlengang für das durchgehende und reflektierte Licht zu besitzen, was für das Spekralphotometer erforderlich ist.

Für die Reflexionsmessungen mußte zunächst die Einstellung φ_0 für die ursprüngliche Intensität festgestellt werden,

die platierte Platte wurde daher aus dem Strahlengange herausgedreht und φ_0 bestimmt. Dann wurde die Platte in den Strahlengang gebracht und für die reflektierte Intensität der Winkel φ bestimmt. $100 \frac{\operatorname{tg}^2 \varphi}{\operatorname{tg}^2 \varphi_0}$ ergibt jetzt das Reflexionsvermögen R . Wie aus der Metalloptik bekannt ist, ist die Reflexion verschieden, je nachdem, ob das Licht zuerst das Grundmaterial und dann die Metallschicht durchsetzt oder ob zuerst die Metallschicht durchsetzt wird. Daher wurde für beide Stellungen, also für „Schicht hinten“ und „Schicht vorne“ R_h und R_v gemessen. Die Metallschicht wurde immer so justiert, daß die Kapillare der Spektralröhre auf die Spiegelfläche abgebildet war.

Die Genauigkeit der R -Werte ist 1—2 Proz.

4. Meßresultate

a) Durchlässigkeitsmessungen

Zur genaueren Untersuchung gelangten drei Stufenkeile, von denen zwei auf amorphem Quarz und einer auf Glas niedergeschlagen war. Für die zwei ersten wurden die Messungen von $0,25$ — $2,5 \mu$, für den letzteren von $0,365$ — $2,5 \mu$ ausgeführt. Da das Platin auf diese Platten niedergeschlagen war, gibt das Verhältnis von geschwächter zur einfallenden Intensität die D. der Kombination (Quarz- und Platingschicht), nicht die D. der Platingschicht selbst wieder. Um diese zu erhalten, hat man noch durch die D. des Trägermaterials zu dividieren. Wir unterscheiden demnach: D., bezogen auf die ursprüngliche Intensität (D_0), und D., bezogen auf die durch das Grundmaterial (Quarz, Glas) schon geschwächte Intensität (D_1). Der Unterschied zwischen beiden ist für den Gang mit der Wellenlänge nur da von Bedeutung, wo stärkere Absorption des Grundmaterials in Frage kommt, also an den oben angegebenen Spektralgrenzen. Um beide Werte angeben zu können, ist die D. des Trägermaterials besonders zu ermitteln. Aus diesem Grunde waren auf jeder Platte nur 8 Platingschichten von stufenförmig abnehmender Dicke und von je 5 mm Länge niedergeschlagen. Die letzten 5 mm blieben unbestäubt.

Da mit monochromatischem Licht gearbeitet wurde, mußten etwaige Interferenzen vermieden werden, die leicht das Resultat hätten fälschen können. Die Platten waren daher schwach keilförmig gearbeitet.

Im folgenden seien die Werte für D_1 zusammengestellt (Tabellen 2—4). Die D., bezogen auf die ursprüngliche Intensität (D_0), bringt nichts Neues. Wir brauchen sie nur später bei

Berechnung der Schichtdicken. Für die in Frage kommende Wellenlänge hat D_0 die in Tab. 5 angegebenen Werte.

Auf Grund der graphischen Darstellung dieser Zahlenwerte (Fig. 4—6) kommen wir zu folgendem Resultat. Die Schichtdicke ist von wesentlicher Bedeutung für die Abhängigkeit der D. von der Wellenlänge. Das Verhalten der Schichten von über 50 Proz. D. ist anders als das unterhalb 50 Proz. Diese Grenze tritt bei allen Stufenkeilen deutlich hervor.

Tabelle 2
 D_1 -Werte für Stufenkeil Nr. 5 (amorpher Quarz)

Wellenlänge	Stufe							
	1	2	3	4	5	6	7	8
0,2378 μ	83,4	74,3	67,6	60,8	48,7			
0,2536 μ	81,6	73,5	66,4	61,0	52,5	46,1	32,4	12,2
0,2654 μ	84,3	73,5	66,2	60,2	52,0	45,6	31,9	11,6
0,2804 μ	84,4	73,4	65,8	59,0	50,0	44,0	30,3	11,1
0,3022 μ	84,7	73,8	65,4	58,4	49,5	43,1	29,2	10,6
0,3130 μ	85,0	72,8	64,9	58,0	48,9	41,9	28,4	10,4
0,3650 μ	86,9	74,0	63,3	55,6	46,5	40,4	26,7	9,6
0,4047 μ	87,6	74,2	62,2	54,1	45,0	38,8	25,2	8,7
0,4358 μ	87,9	74,0	61,3	52,9	43,7	37,7	24,2	8,4
0,4471 μ	87,3	73,8	60,4	52,8	44,0	37,5	25,0	8,1
0,5016 μ	88,2	74,4	60,0	51,8	41,5	35,9	22,6	7,8
0,5461 μ	90,6	76,3	60,4	50,5	40,0	34,2	21,0	7,1
0,5875 μ	89,6	75,5	60,0	49,4	39,5	33,6	20,6	7,2
0,6402 μ	91,4	77,2	60,5	49,4	39,1	32,9	19,7	6,7
0,83 μ	94,7	81,1	62,2	49,6	36,4	29,4	16,9	5,6
0,89 μ	94,7	81,8	62,9	49,1	35,8	28,3	15,8	5,2
0,94 μ	95,0	82,4	63,5	49,3	35,4	28,0	15,3	5,6
1,12 μ	96,2	84,6	65,8	50,5	35,1	27,0	14,2	4,8
1,49 μ	97,5	87,8	69,1	53,1	35,5	26,3	12,9	4,3
1,92 μ	98,1	89,8	71,4	54,6	35,7	25,7	11,9	4,0
2,46 μ	99,3	92,4	74,2	56,7	35,2	24,5	10,9	3,7

Tabelle 3
 D_1 -Werte für Stufenkeil Nr. 7 (Glas)

Wellenlänge	Stufe						
	1	2	3	4	5	6	7
0,3650 μ	89,8	82,1	71,4	55,0	44,1	33,2	21,6
0,4047 μ	91,3	83,2	71,5	54,4	43,0	32,0	21,0
0,4358 μ	92,1	83,4	71,4	53,9	42,6	31,7	20,5
0,5461 μ	94,2	84,8	71,0	51,2	38,9	28,3	17,6
1,12 μ	99,0	92,0	77,2	51,6	35,4	22,9	12,8
1,44 μ	99,5	93,5	79,8	53,5	35,7	22,0	12,0
2,11 μ	99,4	94,8	81,0	53,9	34,5	19,6	10,2
2,42 μ	99,7	95,5	81,7	54,1	34,2	18,7	9,5

Tabelle 4
 D_1 -Werte für Stufenkeil Nr. 8 (amorpher Quarz)

Wellenlänge	Stufe								
	1	2	3	4	5	6	7	8	
0,2536 μ	83,5	77,5	68,4	59,2	45,2	35,0	29,7	23,0	
0,2654 μ	84,7	77,0	69,0	59,3	44,5	33,6	29,4	22,3	
0,2804 μ	85,8	(76,2)	69,2	59,3	44,0	33,8	28,2	21,4	
0,3022 μ	87,1	78,3	68,1	58,5	43,7	33,1	28,0	21,3	
0,3130 μ	87,4	(77,4)	69,7	59,1	44,0	33,5	28,2	21,2	
0,3342 μ	88,4	77,7	70,2	59,3	43,3	31,9	27,1	20,7	
0,3650 μ	90,6	82,6	71,8	59,5	42,8	31,8	26,7	20,0	
0,4047 μ	92,3	83,0	72,4	59,3	41,7	31,0	25,5	19,3	
0,4358 μ	92,7	83,6	71,8	58,1	40,4	29,3	24,2	17,9	
0,4471 μ	92,6	84,5	72,8	58,0	42,2	29,5	23,0	18,2	
0,5016 μ	91,9	82,8	70,6	55,7	38,3	27,7	22,3	16,8	
0,5461 μ	94,4	85,3	72,3	56,3	37,4	26,9	21,4	16,0	
12,2	0,5875 μ	94,0	85,0	72,4	56,5	35,9	25,4	20,5	14,6
11,6	0,6402 μ	93,0	84,7	72,2	56,2	36,0	24,8	20,2	14,2
11,1	0,85 μ	97,4	88,9	76,4	56,7	33,3	21,7	16,6	11,8
10,6	0,89 μ	97,1	88,5	76,3	56,7	32,7	20,9	15,7	11,5
10,4	0,94 μ	97,6	89,7	77,6	57,6	32,7	20,8	15,6	
9,6	1,02 μ	98,2	91,3	78,7	58,2	32,0	19,8	14,9	10,6
8,7	1,12 μ	98,2	91,4	79,6	58,9	31,6	19,0	14,2	10,2
8,4	1,49 μ	98,8	93,5	82,7	61,8	31,4	17,6	12,8	9,1
8,1	1,92 μ	99,0	94,8	85,3	64,2	31,6	16,6	12,0	8,4
7,8	2,46 μ	99,7	96,2	88,0	66,7	31,1	14,5	10,4	7,3

Tabelle 5
 D_0 -Werte für Stufenkeil Nr. 5 (amorpher Quarz)

Wellenlänge	Stufe							
	1	2	3	4	5	6	7	8
0,5875 μ	83,7	71,1	56,0	46,0	36,5	31,0	18,5	6,4

D_0 -Werte für Stufenkeil Nr. 8 (amorpher Quarz)

0,5875 μ	87,0	78,0	66,7	52,0	33,4	23,7	19,4	14,1
--------------	------	------	------	------	------	------	------	------

Wir betrachten zunächst die D. im U.-R. oberhalb 1,1 μ . Für die dicksten Schichten (Platte 5, Stufe 8) haben wir ziemlich gute Neutralität, es ist nur eine geringe Abnahme der D. mit wachsender Wellenlänge festzustellen. Diese Neutralität wird schlechter bei etwas dünneren Schichten. Bei etwa 30—35 Proz. D. ist sie jedoch vollkommen. Noch dünnerne Schichten zeigen nun entgegengesetztes Verhalten; die D. nimmt jetzt zu mit wachsender Wellenlänge. Diese Zunahme ist am geringsten bei den dünnsten Schichten.

Im Gebiete von $0,4\text{--}1,1\mu$ wird Neutralität bei keiner Schichtdicke erreicht. Für dickere Schichten haben wir relativ starkes Abnehmen der D. mit wachsender Wellenlänge, für die

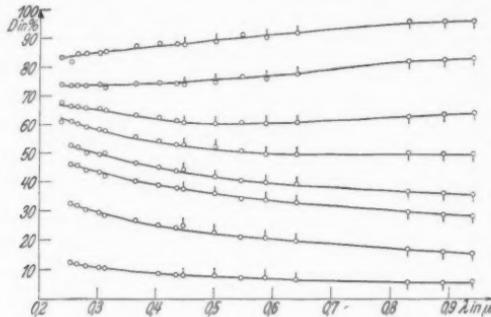


Fig. 4a. Platte Nr. 5 (D_1 -Werte für $\lambda = 0,25\text{--}0,95\mu$)
○ Messung mit Photozelle, Δ Messung mit Spektralphotometer,
♀ Messung mit Mikroradiometer

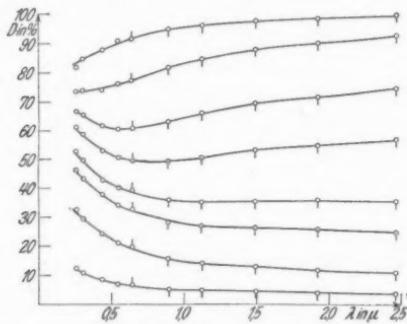


Fig. 4b. Platte Nr. 5 (D_1 -Werte für $\lambda = 0,25\text{--}2,5\mu$)
○ Messung mit Photozelle, Δ Messung mit Spektralphotometer,
♀ Messung mit Mikroradiometer

dünneren Schichten Zunahme der D. mit wachsender Wellenlänge. Bemerkenswert ist das Verhalten bei einer D. von etwa 50–60 Proz. Hier treten schwach ausgeprägte Minima der D. auf.

Unterhalb von $0,4\mu$ ist der Verlauf ähnlich dem im U.-R. Das Verhalten der beiden Stufenkeile Nr. 5 und Nr. 8 ist hier nicht ganz gleichmäßig. Für Platte Nr. 5 wird bei etwa 70 Proz.

D. Neutralität erreicht, während bei Platte Nr. 8 diese schon bei 60 Proz. erreicht wird. Unterhalb dieser Daten haben wir Abnahme der D. mit wachsender Wellenlänge und oberhalb

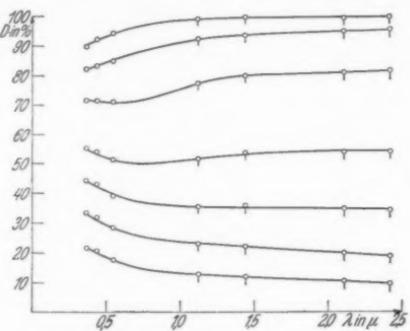


Fig. 5. Platte Nr. 7 (D_1 -Werte für $\lambda = 0,36-2,5 \mu$)
 ○ Messung mit Mikroradiometer, ○ Messung mit Photozelle

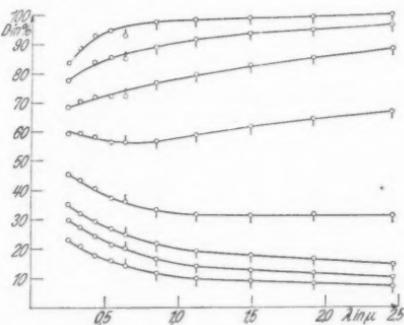


Fig. 6. Platte Nr. 8 (D_1 -Werte für $\lambda = 0,25-2,5 \mu$)
 ○ Messung mit Photozelle, Δ Messung mit Spektralphotometer,
 ♀ Messung mit Mikroradiometer

Zunahme. Von Resonanzstellen, wie sie Goldschmidt und Dember¹⁾ fanden, ist nichts zu bemerken.

b) Reflexionsmessungen

Untersucht wurden nur die Platten Nr. 5 und Nr. 8. Die Werte seien im folgenden zusammengestellt. Dabei bedeuten

1) H. Goldschmidt u. H. Dember, a. a. O.

Tabelle 6
Reflexionsmessungen an Platte Nr. 5

Stufe	λ in μ			
	0,4471	0,5016	0,5875	0,6402
0 R_v	7,4	7,2	7,2	6,9
0 R_h	7,4	7,2	7,2	6,9
1 R_v	8,4	8,6	8,2	8,0
1 R_h	5,2	5,5	5,9	5,9
2 R_v	10,1	10,9	10,9	10,5
2 R_h	4,1	4,3	4,5	4,4
3 R_v	13,4	14,0	14,7	14,4
3 R_h	4,3	4,2	4,5	4,5
4 R_v	15,6	17,1	18,0	18,3
4 R_h	5,4	5,7	6,1	6,7
5 R_v	20,4	22,4	23,8	24,2
5 R_h	8,1	9,5	10,2	10,5
6 R_v	23,8	27,0	29,1	29,0
6 R_h	12,0	13,2	14,4	15,9
7 R_v	34,1	38,6	40,7	42,0
7 R_h	22,0	24,6	27,2	28,0
8 R_v	48,6	53,9	56,3	56,2
8 R_h	40,0	42,3	45,4	45,4

Tabelle 7
Reflexionsmessungen an Platte Nr. 8

Stufe	λ in μ			
	0,4471	0,5016	0,5875	0,6402
0 R_v	7,6	7,9	7,7	7,5
0 R_h	7,6	7,9	7,7	7,5
1 R_v	8,8	8,7	8,4	8,3
1 R_h	6,9	7,0	7,0	6,5
2 R_v	9,6	9,9	9,6	9,5
2 R_h	5,5	5,8	5,7	6,0
3 R_v	11,6	11,7	11,9	12,0
3 R_h	4,7	4,8	4,7	4,6
4 R_v	15,2	15,6	16,2	16,8
4 R_h	4,9	5,0	5,3	5,0
5 R_v	23,0	24,4	26,4	27,6
5 R_h	10,0	11,2	12,3	12,0
6 R_v	30,3	33,2	36,0	38,2
6 R_h	17,9	19,6	21,6	21,7
7 R_v	34,4	38,6	41,2	43,9
7 R_h	22,8	25,9	27,6	27,7
8 R_v	39,4	43,8	46,6	49,4
8 R_h	28,6	31,5	34,3	34,6

R_h das Reflexionsvermögen in Prozent, wenn das einfallende Licht zuerst die Glasplatte durchsetzt, R_v das Reflexionsvermögen, wenn die Metallschicht zuerst durchsetzt wird.

Da die R_h -Werte für die ersten Stufen sehr nahe beieinander liegen, so konnten diese nicht alle bei der graphischen Darstellung aufgezeichnet werden (vgl. Fig. 7). Wir kommen später noch einmal darauf zurück. Für beide Platten finden wir: Die dickeren Schichten zeigen das Verhalten des massiven Metalls, dessen R ja mit wachsender Wellenlänge zunimmt. Dagegen ist für die dünneren Schichten R nahezu unabhängig von der Wellenlänge.

c) Bestimmung der Schichtdicken

Nach der Arbeit von H. Goldschmidt und H. Dember lassen die D.- und R-Messungen eine Berechnung der Schichtdicke d nach der Formel

$$d = \frac{\lambda}{4\pi n \kappa} \ln \frac{J_0(1 - a_q) - R}{J}$$

zu. Darin sind λ = Wellenlänge, $n \kappa$ der Absorptionsindex, J_0 die ungeschwächte Intensität, a_q das Absorptionsvermögen des Grundmaterials, R die gesamte reflektierte Intensität, J die geschwächte Intensität.

Wegen ihrer Herleitung und Anwendbarkeit sei auf die erwähnte Arbeit verwiesen. Für $\lambda = 0,5875 \mu$ wurde d für die Platten Nr. 5 und 8 berechnet. Dabei wurde der Wert von Hagen und Rubens¹⁾ für $n \kappa = 4,07$ übernommen und für alle Schichtdicken $J_0 \cdot a_q$ vernachlässigt. Das Resultat war folgendes:

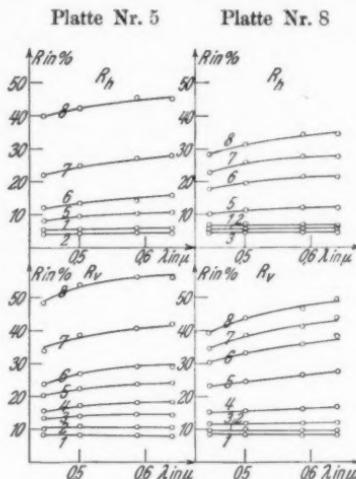


Fig. 7. Reflexionsmessungen

1) E. Hagen u. H. Rubens, a. a. O.

Tabelle 8

	Stufe							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Platte 5 d in $m\mu$	1,3	3,4	6,2	8,2	10,4	11,7	15,8	24,6
Platte 8 d in $m\mu$	0,8	2,2	4,1	6,9	11,1	13,8	15,1	17,7

Wie Fig. 8 zeigt, ergeben sich für beide Platten gut übereinstimmende Resultate für R und D .

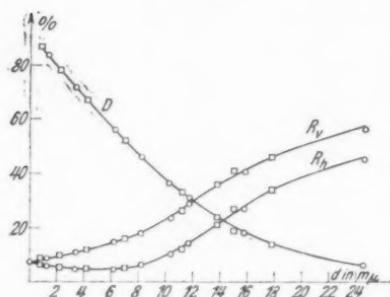


Fig. 8. ○ Platte Nr. 5, □ Platte Nr. 8

Reflexion des Quarzes selbst bei etwa $9 m\mu$ Dicke. R_e dagegen wächst dauernd mit zunehmender Dicke.

5. Diskussion der Resultate

Für die dicksten Schichten ist das Verhalten der D . und R . durchaus normal, d. h. in dem Sinne, wie es nach der Metalloptik auch zu erwarten ist. Sobald jedoch die Schichten die kritische Dicke von $6-8 m\mu$ erreichen, ändert sich das Verhalten vollkommen. Der Übergang ist indessen stetig, wie die Stufen 3 und 4 von Platte Nr. 5, die Stufe 4 von Platte Nr. 7 und die Stufe 4 bei Platte Nr. 8 zeigen. Unterhalb dieser kritischen Schichtdicke haben wir völlig anomales Verhalten, d. h. ständige Zunahme der D . mit wachsender Wellenlänge. Am naheliegendsten ist es wohl, zur Erklärung dieses Verhaltens¹⁾ Gasabsorption anzunehmen. Wenn auch auf Grund der vorliegenden Arbeit nichts Näheres darüber ausgesagt werden kann,

1) Wie schon in der Einleitung bemerkt wurde, fand auch Kienle (a. a. O.) das anomale Verhalten dünner Platinschichten.

so widerspricht doch die Annahme eines starken Gaseinflusses den Resultaten von Dember und Goldschmidt. Daß überhaupt, wenn auch geringe, Gaseinflüsse vorhanden sind, ist wohl aus der Tatsache zu schließen, daß wir keine Andeutungen von Eigenschwingungen fanden. Nach W. Meier¹⁾ liegen solche bei $\lambda = 0,2, 0,3, 0,425$ und $0,6 \mu$. Sie sind wahrscheinlich durch Gasabsorption, vielleicht auch durch oberflächliche Veränderung der Platinschichten, nicht mehr erkennbar. Der Hauptgrund ist wohl in der Verschiedenheit der Struktur der dünnen und dicken Schichten zu suchen.

Die von uns angegebene kritische Schichtdicke stimmt mit den Ergebnissen früherer Untersuchungen überein. Pogany²⁾ gibt eine Grenzdicke für Platin von $7-8 m\mu$ an, ebenso Patterson³⁾ $7 m\mu$. Der von Riede⁴⁾ angegebene Wert liegt bei etwa $5 m\mu$. Bei den von Braunsfurth⁵⁾ gefundenen Resultaten setzt besonders starker Anstieg des Widerstandes bei $d = 7$ bis $8 m\mu$ ein.

Das verschiedene Verhalten dünner und dicker Metallschichten ist auch bei anderen Metallen, so bei Gold- und Silberschichten, von Dreisch und Rütten⁶⁾ für $\lambda = 0,8-2,5 \mu$ festgestellt worden.

Das Verhalten der Reflexion als Funktion der Schichtdicke entspricht dem von Partsch und Hallwachs⁷⁾ und dann von Goldschmidt⁸⁾ gefundenen. Dieser hat eine genauere Theorie entwickelt, die bei bekannten optischen Konstanten R_o und R_h zu berechnen gestattet. Aus ihr folgt vor allem die anfängliche Abnahme von R_h mit zunehmender Schichtdicke. Die Reflexion in Abhängigkeit von der Wellenlänge zeigt ebenso wie die D. mit abnehmender Schichtdicke immer mehr anomalen Charakter. Für die allerdünnsten Schichten ist sogar Abnahme festgestellt, jedoch liegt diese ungefähr in den Grenzen der Meßgenauigkeit.

Zusammenfassung

Es werden Messungen über die Durchlässigkeit dünner Platinschichten, wie sie bei der Spektralphotometrie häufig Verwendung finden, im Wellenlängenbereich von $0,25-2,5 \mu$

1) W. Meier, Ann. d. Phys. **31**, S. 1044. 1910.

2) B. Pogany, Ann. d. Phys. **49**, S. 531. 1916.

3) J. Patterson, Phil. Mag. [6] **4**, S. 652. 1902.

4) A. Riede, Ztschr. f. Physik **28**, S. 177. 1924; Ann. d. Phys. **45**, S. 881. 1914.

5) G. Braunsfurth, Ann. d. Phys. **9**, S. 385. 1931.

6) Th. Dreisch u. E. Rütten, Ztschr. f. Physik **60**, S. 1 u. 69. 1930.

7) A. Partsch u. W. Hallwachs, Ann. d. Phys. **41**, S. 247. 1913.

8) H. Goldschmidt, Ann. d. Phys. **82**, S. 947. 1927.

ausgeführt. Der Gang der Durchlässigkeit mit der Wellenlänge ist für die einzelnen Schichtdicken sehr verschieden. Für die dünnsten Schichten ergibt sich Zunahme der Durchlässigkeit mit wachsender Wellenlänge, bei den dicksten Schichten das umgekehrte Verhalten. Dazwischen findet sich eine Schichtdicke, bei der die Platinschicht sich im Wellenlängenbereich von $0,25-1,0\mu$ fast neutral verhält. Für die Zwecke einer zuverlässigen Spekralphotometrie ergibt sich daraus, daß Platinschichten nur dann Verwendung finden können, wenn ihre Durchlässigkeit in Abhängigkeit von der Wellenlänge und der Schichtdicke vorher genau untersucht ist.

Außerdem werden Reflexionsmessungen im sichtbaren Gebiete angestellt. Die Kenntnis des Durchlässigkeits- und Reflexionsvermögens gestattet eine angenäherte Dickenbestimmung bei Zugrundelegung der von Hagen und Rubens angegebenen Werte des Absorptionsindex.

Vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1930/31 im Physikalischen Institut der Universität Frankfurt a. M. auf Anregung und unter Leitung von Hrn. Prof. K. W. Meißner ausgeführt.

Das Ultraspiegelspektrometer war in dankenswerter Weise Hrn. Prof. Meißner von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt worden.

Frankfurt a. M., Physikalisches Institut der Universität, Dezember 1931.

(Eingegangen 15. Januar 1932)

Die Energiebilanz der positiven Edelgassäule

Von K. Sommermeyer

(Mit 10 Figuren)

Nachdem in den letzten Jahren das Studium der in Gasen möglichen Elementarprozesse zu einem gewissen Abschluß gelangt und in einer großen Zahl von Arbeiten in der Regel mehr qualitativ diskutiert worden ist, welche Rolle diese Prozesse in der Gasentladungsphysik spielen können, zeigt sich neuerdings das Bestreben, zur Vertiefung unserer Kenntnisse der Gasentladungsvorgänge auch quantitativ die Wirkung der verschiedenen Prozesse an den Vorgängen festzulegen. Folgende Arbeit stellt sich die Aufgabe, dieser Tendenz folgend den Anteil der einzelnen Elementarprozesse an der Energiebilanz der positiven Edelgassäule zu bestimmen.

Die Wahl der Parameter der Säule, bei denen die Untersuchung vorgenommen wurde, war bestimmt durch einen Problemkreis, welcher aufs engste mit dem geschilderten zusammenhängt, und welcher gleichzeitig seiner Lösung nähergebracht werden sollte, nämlich durch die Fragen, welche die Strahlungökonomie technischer Edelgasröhren betreffen. Den Verhältnissen in diesen Röhren entsprechend wurde der Gasdruck größer als 1 mm, die Stromstärke bis zu 250 mA und der Rohrdurchmesser zu 4 cm gewählt.

I. Die Methoden zur Messung der Energieanteile

Auf experimentellem Weg lassen sich folgende Anteile an der Energiebilanz der positiven Säule unterscheiden:

1. E_v die Energie, welche im Volumen der Säule in Wärme umgewandelt wird.

2. E_s die Energie der Strahlung, welche durch die Rohrwand hindurchtritt.

3. E_0 die Energie, welche an der Oberfläche oder in der Rohrwand eine Wärmeproduktion hervorruft.

Ihre Summe muß, da weitere Energieanteile nicht existieren können, gleich der gesamten Leistung der positiven Säule sein. Wenn sich alle Ausdrücke auf 1 cm Säulengänge beziehen, gilt daher:

$$E_v + E_s + E_0 = i \cdot \mathfrak{E}.$$

1. Die Bestimmung von E_v

Die Bestimmung von E_v geschah nach einer Methode, welche zuerst von Seeliger und Strähler¹⁾ zur Kontrolle der Temperaturangaben von in die Entladung hineingebrachten Thermoelementen und von Pupp²⁾ kürzlich in modifizierter Form bereits zur Bestimmung von E_v bei Argonröhren mit dem Durchmesser 1,2 und 1,7 cm benutzt wurde.

Der Betrag E_v bewirkt eine Temperaturerhöhung des Füllgases gegenüber der Wand. Die Druckerhöhung, welche diese Temperaturerhöhung zur Folge hat, wird gemessen. Nach Annahme einer geeigneten Verteilung der Wärmeerzeugung über den Querschnitt der Säule kann man dann zurückschließen auf die Größe dieser Wärmeproduktion.

Nimmt man mit Warburg³⁾ eine über den Querschnitt gleichmäßige Verteilung der Wärmequellen an, so ergibt die Lösung der Wärmeleitungsgleichung eine parabolische Temperaturverteilung. Der Scheitel der Parabel ist dabei, wenn man die Wärmeleitfähigkeit unabhängig von der Temperatur annimmt, gegeben durch die Gleichung:

$$K(T_0 - T_R) = 0,0189 Q,$$

dabei bedeuten T_R die Temperatur der Rohrwand (die Temperaturdifferenz zwischen innerer und äußerer Rohrwand kann, wie man leicht nachrechnet, vernachlässigt werden), T_0 die Temperatur in der Rohrachse, K die Wärmeleitfähigkeit des Gases in absoluten Einheiten, Q die Wärmeproduktion in Watt pro Sekunde und pro Zentimeter Rohrlänge.

Nach allen Erfahrungen ist jedoch Warburgs Annahme unzulässig, denn es fließt von der Rohrmitte zur Wand ein ambipolarer Diffusionsstrom, so daß sich ein Abfall der Ladungsträgerdichte von der Mitte nach der Wand zu ergibt. Nach der Theorie von Schottky⁴⁾ erfolgt dieser Abfall wie $J_0 \left(\frac{r}{R} 2,4 \right)$. Nimmt man die gleiche Verteilung für die Wärmequellen an, so erhält man, wie man leicht nachrechnet, eine Temperaturverteilung, welche sich durch eine Parabel genügend genau annähern läßt. Ihr Scheitelpunkt liegt bei gleichem Q um den Faktor 1,6 höher als bei Warburgs Annahme. Da diese Differenz, wie sich später zeigen wird, relativ gering erscheint, dürfte auch der Einfluß eines Sprunges der Trägerdichte an der Wand, mit

1) R. Seeliger u. H. Straehler, *Phys. Ztschr.* **27**, S. 732. 1926.

2) W. Pupp, *Ztschr. f. Phys.* **67**, S. 237. 1931.

3) E. Warburg, *Wied. Ann.* **54**, S. 265. 1835.

4) W. Schottky, *Phys. Ztschr.* **25**, S. 342, 635. 1924.

dem man wohl entgegen der Annahme von Schottky rechnen muß, auf die Temperaturverteilung nicht sehr groß sein.

Bei Drucken größer als einige Millimeter kann jedoch auch die Schottkysche Verteilung nicht mehr der Wirklichkeit entsprechen, da die radiale Inhomogenität der Gasdichte dann eine merkliche Rolle spielt. Sie muß, wie bereits schon Pupp bemerkt hat, ein weiteres Anwachsen der Temperaturen und eine Abweichung vom parabolischen Verlauf zur Folge haben.¹⁾ Daß jedoch bei Drucken von wenigen Millimetern der Einfluß dieser Kontraktion noch gering ist, folgt mit Sicherheit aus der Arbeit von Seeliger und Straehler.²⁾ Diese Autoren fanden nämlich, daß die Temperaturverteilung in Neon in ein Rohr von 3 cm Durchmesser bis zum Druck von 3 mm (bei anderen Edelgasen und höheren Drucken untersuchten sie nicht) genau parabolisch ist.

Setzt man voraus, daß das Volumen der Säule groß ist gegenüber dem der Elektrodenräume und der Zuleitungen, so ergibt sich der Zusammenhang zwischen der Druckerhöhung und der Größe der Wärmeerzeugung Q wie folgt: Die Gasmasse pro Kubikzentimeter Säulenlänge wird, wenn der Strom noch nicht eingeschaltet ist, proportional

$$\frac{\pi R^2 p_z}{T_z} .$$

Es bedeuten T_z die Zimmertemperatur und p_z den zu ihr gehörenden Druck, R den Rohrradius. Jedoch, wenn die Entladung eingeschaltet ist, ergibt sie sich proportional zu

$$p \int_0^R \frac{2\pi r}{T_0 - b r^2} .$$

Die Integration und Gleichsetzung der beiden Ausdrücke führt zu

$$b R^2 = T_R \left(e^{-\frac{b R^2 p_z}{T_z p}} - 1 \right).$$

Entwickelt man die e -Funktion in eine Reihe und bricht diese nach dem dritten Gliede ab (an Hand der Ergebnisse wird

1) R. Hirschert u. R. Seeliger haben (nach mündlicher Mitteilung) versucht, durch Messung des ungerichteten Elektronenstroms in Abhängigkeit vom Rohrradius mit Langmuirsonden die Kontraktion quantitativ zu bestimmen. Die Streuung der Werte (das Abbiegen der Charakteristik ist sehr undefiniert), war jedoch so groß, daß nur qualitativ auf Kontraktion geschlossen werden konnte. Es zeigte sich aber, daß sie bei Helium geringer ist als bei Neon und Argon.

2) R. Seeliger u. H. Straehler, a. a. O.

die Zulässigkeit dieses Verfahrens leicht verifiziert), so ergibt sich

$$\frac{b R^2}{2} = \left(\frac{p T_z}{p_s} \right)^2 \frac{1}{T_R} - \frac{p T_z}{p_s}.$$

Die Auswertung der Meßergebnisse erfolgte unter Voraussetzung der Schottkyverteilung. Unter dieser Annahme ist

$$b = \frac{T_0 - T_R}{R^2} = \frac{0,03 Q}{k}.$$

Für k wurde jeweils ein der mittleren Gastemperatur entsprechender Wert eingesetzt.

Die Diskussion der Formel unter Verwendung der Versuchsergebnisse ergibt, daß man eine Genauigkeit der Resultate von 20 Proz. bei ungefähr folgenden Meßgenauigkeiten gewährleisten kann:

$$\Delta T < 3^\circ \text{C},$$

$$\Delta p < 0,02 \text{ mm Hg},$$

Totvolumen < 8 Proz.

Pupp hat die mit der Temperaturbestimmung der Rohrwand verbundenen Schwierigkeiten überwunden, indem er seine Röhren in strömendes Wasser legte, so daß die Temperatur der Rohrwand genau gleich der des Wassers wurde. Die Anwendung dieses einfachen Verfahrens war aus verschiedenen Gründen nicht vorteilhaft. Einmal sollte, da ja die absolute Reinheit der Entladung nie garantiert werden kann, die Homogenität der Säule in der Längsrichtung durch Temperaturmessungen kontrolliert werden. Weiter erforderte die unten beschriebene Messung der Strahlungsenergie die Bestimmung der Wandtemperatur in Luft. Schließlich dürfte es auch schwierig sein, Röhren mit dem verwandten großen Durchmesser durch Wasserkühlung auf konstanter Temperatur zu halten. Aus allen diesen Gründen war es notwendig, die Rohrwandtemperaturen mittels Thermoelementen zu messen. Um sicheren Kontakt der Elemente mit der Oberfläche herzustellen, andererseits jedoch auch nicht die Wärmeabstrahlung der Oberfläche zu beeinträchtigen, lagen die 0,05 mm dicken Zuleitungen zur Lötstelle der verwandten Eisenkonstantan-Thermoelemente zu beiden Seiten von dieser etwa 2 cm lang auf dem Rohr auf und wurden in dieser Entfernung durch über das Rohr gelegte und stramm gehaltene Zwirnsfäden fest auf das Glas gezogen. Es zeigte sich, daß die mit dieser Anordnung gemessenen Temperaturen vollständig reproduzierbar waren. Weiterhin mußte berücksichtigt werden, daß die Temperatur

des Glases nicht überall die gleiche, sondern infolge der Abkühlung durch Wärmeleitung auf der oberen Hälfte des Rohres etwas größer ($\approx 3^\circ\text{C}$) als auf der unteren sich ergab. Die Thermoelemente wurden deshalb in der Höhe angebracht, in welcher die mittlere Temperatur der gesamten Oberfläche herrschte, nämlich, wie eine Messung längs des Rohrumfanges ergab, unter einem Winkel von 45° gegen die nach oben gerichtete vertikale. Schließlich wurden die Temperaturen gleichzeitig an verschiedenen Stellen des Rohres gemessen. Meistens war je ein Thermoelement in der Nähe von Anode und Kathode angebracht. Zwischen den Angaben beider Elemente ergab sich nie eine Differenz größer als 2°C .

Die Druckerhöhung wurde zunächst mittels eines als Kondensator ausgestalteten Membranmanometers¹⁾ gemessen, später jedoch dieses durch das einfache Simonsche²⁾ Quecksilberschenkelmanometer ersetzt. Der Raum, welcher sich über der Quecksilberoberfläche des mit der Entladung verbundenen Schenkels befand, betrug etwa 3 cm^3 , auf der gleichen Seite befand sich die Mikrometerschraube. Es zeigte sich nicht die geringste Schwierigkeit, die Mikrometerschraube abzudichten. Die Verbindung zwischen Manometer und Entladung wurde durch ein Rohr von 3 mm Weite hergestellt, welches mit flüssiger Luft gekühlt werden konnte. Quecksilberdämpfe machten sich in der Entladung nie bemerkbar. Die Druckangaben des Manometers wurden mit dem Mac Lleod überprüft. Eine Fehlerquelle konnte weiter in einer Druckdifferenz zwischen Anode und Kathode bestehen. Um sie zu kontrollieren, wurde die Manometerzuleitung unmittelbar in der Nähe einer Elektrode angebracht und der Strom kommutiert. Es ergab sich jedoch, daß in allen Fällen eine solche Druckdifferenz innerhalb der Meßgenauigkeit des Manometers lag.

Da das Ziel der Arbeit darin bestand, die Verhältnisse in Rohren großen Durchmessers klarzustellen, konnte leicht das Totvolumen auf 8 Proz. herabgedrückt werden. Die Länge der positiven Säule, d. h. der Elektrodenabstand, betrug $2,43\text{ cm}$. Der Durchmesser wurde möglichst groß, nämlich zu 4 cm , die Elektrodenräume und Zuleitungen möglichst klein gehalten. Verwandt wurden Glühelektroden, nämlich Wolframwendeln mit Oxydkern, um den Kathodenfall klein zu halten. Da das Einschalten des Elektrodenheizstromes keine meßbare Drucksteigerung hervorrief, war sichergestellt, daß ein im entgegen-

1) K. Sommermeyer, Ztschr. phys. Chem. **155**, S. 208. 1931.

2) F. Simon u. B. Ruhmann, Ztschr. phys. Chem. **129**, S. 325. 1927.

gesetzten Sinn liegender Meßfehler durch die Erwärmung der Elektroden und ihrer Umgebung ausgeschlossen war.

2. Die Bestimmung von E_s

E_s konnte mit hier genügender Genauigkeit und wesentlich einfacher als durch eine absolute Messung, z. B. mit einem Bolometer auf dem Wege einer Differenzmessung bestimmt werden; direkt gemessen wurde nämlich die Summe $E_v + E_0$ und E_s hieraus nach der Gleichung

$$E_s = i \cdot \mathfrak{E} - (E_v + E_0)$$

berechnet. Die Messung von $(E_v + E_0)$ geschah folgendermaßen: Zwischen $E_v + E_0$ und der Temperatur T_R der Rohrwand

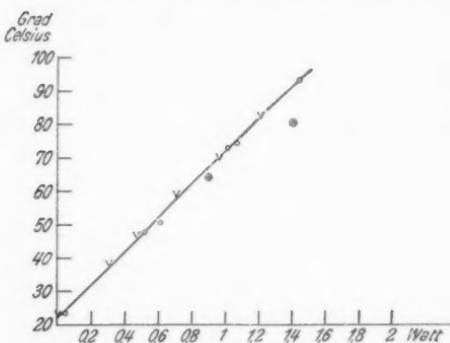


Fig. 1. Mittlere Temperatur der Glaswand bei einer Zimmertemperatur von 23°C .
 V $p = 0,8\text{ mm} \approx 60\text{ Proz. H}_2$ 40 Proz. Luft
 O $p = 1,9\text{ mm} \approx 80\text{ Proz. H}_2$ 20 Proz. Luft
 $\oplus p = 1,3\text{ mm} \quad 100\text{ Proz. H}_2$

diese Bedingung von einem Luft-Wasserstoffgemisch erfüllt ist. Es ergab sich nämlich, daß wohl bei reinem Wasserstoff die Temperaturen bei gleicher Leistung, aber verschiedenen Drucken und Stromstärken, nicht die gleichen waren, sondern Streuungen entsprechend einer durch das Gas hindurchtretenden Strahlung bis zu 10 Proz. auftraten. Hingegen zeigten die Eichkurven von Mischungen mit Luft die notwendige Reproduzierbarkeit unabhängig von der Füllung. Mit ihrer Benutzung war es daher möglich, lediglich aus einer Messung der Wandtemperatur T_R auf den Betrag von $(E_v + E_0)$ zu schließen.

3. Die Bestimmung von E_0

E_0 kann nicht direkt bestimmt werden, sondern muß, wenn E_v , E_s und $i \cdot \mathfrak{E}$ gemessen sind, nach der Gleichung

$$E_0 = i \mathfrak{E} - (E_s + E_v)$$

berechnet werden.

Schließlich seien noch einige Angaben über die Reinigungsmethoden gemacht. Die Elektroden — wie bereits erwähnt, waren es Wolframwendeln mit Oxydkern — wurden in der üblichen Weise durch Ausglühen, das Glasrohr durch Ausbrennen mit Ne-He gereinigt. An dem einen Ende der positiven Säule befand sich zur weiteren Reinigung eine Magnesiumzerstäubungsvorrichtung, so daß Verunreinigungen, soweit sie noch nicht durch den Magnesiumbeschlag aufgezehrt waren, jederzeit durch Inbetriebsetzung der Zerstäubung entfernt werden konnten. Die Absorption der Edelgase, auch die des Argons durch das Magnesium, blieb innerhalb der Meßgenauigkeit des Manometers.

II. Die Darstellung der Meßergebnisse

Fig. 2 (aufgenommen bei Neon) zeigt ein typisches Beispiel für die Abhängigkeit der Meßergebnisse von der Stromstärke bei konstantem Druck. Überraschenderweise ergaben sich öfter zwei Druckkurven, die eine bei sauberen, die andere bei unsauberen Bedingungen. Zwischenwerte (abgesehen von der geringen Streuung) konnten jedoch nicht beobachtet werden. Dem Sprung der Druckkurven entsprach aber keineswegs auch ein Sprung der Potentialgradientenkurven. Diese waren bei Verunreinigungen nur um 2—8 Proz. größer als bei sauberen Bedingungen. Gleichfalls blieben die Temperaturangaben konstant.

Gelegentlich gelang es auch, beliebig oft einen Übergang von der einen p -Kurve auf die andere p -Kurve zu erzwingen. Zur näheren Darlegung der gesamten Verhältnisse sei der

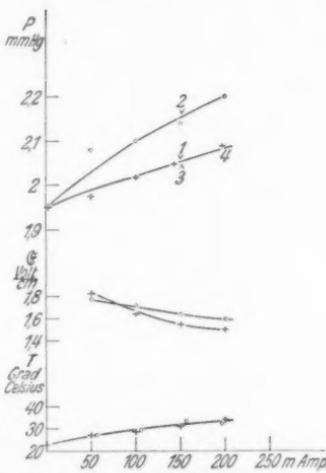


Fig. 2. Meßergebnisse für Neon.
 $p = 1,95 \text{ mm Hg}$

Verlauf eines solchen Versuches (Aufnahme von Fig. 2) geschildert. Zunächst befand sich die Kathode bei dem Magnesiumspiegel, Spuren von Verunreinigungen waren jedoch vorhanden (die Linie H_β konnte beobachtet werden und an der Kathode befand sich am Ende der Säule ein schwacher blauer Saum). Die obere Druckkurve wurde gemessen. Darauf wurde die Säule durch Magnesiumzerstäubung gesäubert. Es ergab sich die untere p -Kurve. Nun wurde der Punkt 1 eingestellt und der Strom kommutiert. Der Meßpunkt befand sich jetzt wieder an der Stelle 2 auf der oberen Kurve. Anscheinend gab die Rohrwand noch immer Verunreinigungen ab, welche (da Verunreinigungen ja immer zur Kathode wandern) nicht mehr vom Magnesium absorbiert werden konnten. Nach abermaliger Stromumkehr wurde der Meßpunkt wieder am Ausgangsort (Punkt 3) gefunden.

Es lag zunächst die Vermutung nahe, daß die Druckerhöhung infolge der Verunreinigungen durch longitudinale thermische In-

homogenitäten hervorgerufen war. Die Temperaturangaben des in der Nähe angebrachten Thermoelements waren jedoch immer nur um etwa $1\frac{1}{2}^{\circ}$ von der des in der Nähe der Anode angebrachten verschiedenen, und diese Differenz blieb nach Umschalten des Stromes genau die gleiche.

Berechnet man aus den Kurven nach dem vorher geschilderten Verfahren die Energiebilanz, so erhält man in allen Gasen und bei allen Drucken Kurven von der in Fig. 3 dargestellten typischen Form. $E_v/i\mathfrak{E}$ steigt etwas mit i an, während $E_s/i\mathfrak{E}$ in erster Näherung vom Strom unabhängig ist und zwar bei beiden Zuständen des Rohres.

Zuerst sei über die Neonergebnisse berichtet. Die Abhängigkeit der (in erster Näherung von i unabhängigen) bezüglich der Stromstärke gemittelten Werte von $E_v/i\mathfrak{E}$ vom Druck zeigt die Fig. 4, aus der zugleich die Streuungen der Messung bei verschiedenen Füllungen hervorgeht. Es zeigte sich, daß die $E_v/i\mathfrak{E}$ -Werte aufgetragen als Funktion von p gleichfalls auf zwei verschiedenen Kurven liegen. Diese beiden Kurven über-

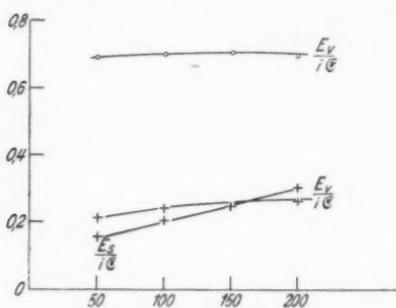


Fig. 3. Auswertung der Fig. 2

2) gesium-
handen
athode
(Saum),
die die
b sich
lt und
wieder
ab die
n Ver-
immer
(andern)
n Ma-
ert wer-
aber-
mehr
punkt
ngsort
en.
nächst
nahe,
höhung
reim-
longi-
he In-
en des
immer
le an-
Um-

er ge-
n allen
Fig. 3
 i an,
rig ist

e Ab-
üglich
zeigt
ng bei
uß die
f zwei
über-

schneiden sich. Die Meßpunkte bei hohen Drucken (hier wurde bei den Aufnahmen der Abhängigkeit des Druckes von i immer nur eine Kurve beobachtet) gehören augenscheinlich zur oberen Kurve. Anscheinend war es nicht möglich, bei diesen Drucken saubere Verhältnisse zu erreichen, während bei niederen Drucken im Laufe der Zeit der Benutzung des Rohres immer seltener Punkte der oberen Kurve gemessen wurden.

Wesentlich ungenauer waren die Einzelwerte von $E_v/i\text{C}$; in der Figur ist ebenfalls eine Mittelkurve über verschiedene Füllungen bei $i = 200 \text{ mA}$ eingezeichnet. Die Werte stimmen übrigens mit den in der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung gewonnenen überein.¹⁾

Die Versuchsergebnisse bei Argon waren analog denen bei Neon. Wie jedoch aus der Fig. 5 hervorgeht, konnten nur in drei Fällen bei derselben Füllung zwei verschiedene p -Kurven in Abhängigkeit von i erhalten werden. Die den größeren Druckwerten dieser drei Aufnahmen entsprechenden Mittelwerte wurden nicht durch eine Kurve verbunden, weil die Meßgenauigkeit hierfür nicht groß genug erschien. Ferner waren bei Argon bei großen Drucken die $E_v/i\text{C}$ -Werte nicht mehr unabhängig von der Stromstärke. Den Abweichungen ist in der Figur in leicht ersichtlicher Weise Rechnung getragen.

Zum Vergleiche der Resultate sind in Fig. 6 die von Pupp eingezeichnet. Pupp hat gleichfalls in erster Näherung Unabhängigkeit von i (bis zu 2 Amp.) festgestellt. Seine Werte

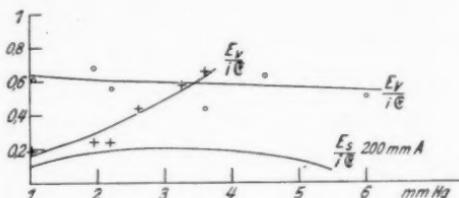


Fig. 4. $\frac{E_v}{i\text{C}}$ und $\frac{E_s}{i\text{C}}$ bei Neon

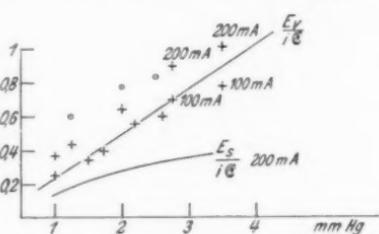


Fig. 5. $\frac{E_v}{i\text{C}}$ und $\frac{E_s}{i\text{C}}$ bei Argon

1) M. Pirani, Phys. Ztschr. 31. S. 1078. 1930.

wurden, da er mit Warburgs Annahme rechnete, mit dem Faktor 0,63 multipliziert. Die Figur zeigt, daß die $E_v/i\text{C}$ -Werte bei den engen Rohren etwas kleiner als wie bei den weiten Rohren sind.

Bei Helium, Fig. 7, glückte es nie, gleichzeitig bei der selben Füllung beide p -Kurven zu erhalten, jedoch liegen auch hier die Strommittelwerte als Funktion von p aufgetragen auf zwei verschiedenen Kurven.

Bei größeren Drucken als den angegebenen waren die

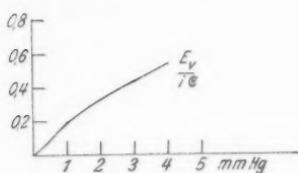


Fig. 6. $\frac{E_v}{i\text{C}}$ bei Argon. Rohrdurchmesser 1,7 cm nach Pupp

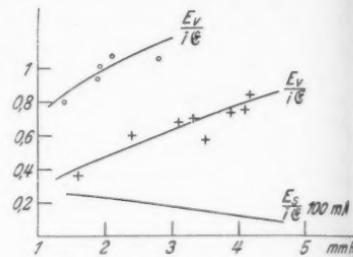


Fig. 7. $\frac{E_v}{i\text{C}}$ und $\frac{E_s}{i\text{C}}$ bei Helium

Verhältnisse gar nicht mehr reproduzierbar, es traten anscheinend durch Verunreinigungen beträchtliche Störungen auf, wie infolge der in Helium auftretenden höheren Temperaturen plausibel ist.

III. Die Deutung der Versuchsergebnisse bei sauberen Bedingungen

1. Die Deutung des Betrages von E_v

Die $E_v/i\text{C}$ -Werte betragen bei 1 mm ungefähr 0,2 und steigen dann rasch mit dem Druck an. Nach den Ausführungen im ersten Teil der Arbeit dürften jedoch nur die Werte bei tiefen Drucken Vertrauen verdienen, der Anstieg der Kurven aber wegen der Kontraktion zu steil wiedergegeben sein. Das folgt auch aus der sonst unsinnigen Überschreitung des Wertes 1 von $\frac{E_v + E_s}{i\text{C}}$. Alle quantitativen Überlegungen beziehen sich deshalb zunächst nur auf die Ergebnisse, welche beim Druck $p = 1$ mm gewonnen wurden.

Diskutiert man Häufigkeit und Wirkungsgrad derjenigen Elementarprozesse, welche eine Wärmeentwicklung im Gas bewirken könnten, so ergibt sich, daß in einatomigen Gasen nur der Elementarprozeß des elastischen Elektronenstoßes eine merkliche Erwärmung des Gases hervorrufen kann. Die Erwärmung infolge des Ionenstromes ist z. B. zu vernach-

lässigen, weil er weniger als 1 Promille des Elektronenstromes beträgt. Überführung von Anregungsenergie in Wärmeenergie durch Stöße zweiter Art mit Atomen kommt nicht in Betracht, weil dieser Prozeß in einatomigen Gasen eine verschwindende Wahrscheinlichkeit hat bzw. das Produkt Stoßwahrscheinlichkeit \times überführte Energie sehr gering ist. Hingegen kann durch den Elementarprozeß des elastischen Elektronenstoßes leicht ein größerer Wärmebetrag produziert werden. Die Energieübertragung bei einem Zusammenstoß ist zwar gering, im Mittel wird $2 \frac{m}{M} \cdot \frac{m}{2} v^2$ abgegeben, es können jedoch, wie wohl am deutlichsten aus der bekannten Untersuchung von Benade und Compton¹⁾ hervorgeht, die Stöße bei gar nicht sehr großen Gasdrucken schon so zahlreich werden, daß sich leicht größere Wärmemengen ergeben.

Die Berechnung dieser Erwärmung kann wegen der Kompliziertheit des Vorganges und wegen unserer Unkenntnis der Anregungsfunktionen natürlich nicht allgemein geschehen. Jedoch unter der Annahme einer so großen Wechselwirkung zwischen den Elektronen, daß sich praktisch augenblicklich nach jedem unelastischen oder elastischen Stoß die Maxwellverteilung der Elektronen wieder einstellt, kann man folgendermaßen die Verluste beim elastischen Stoß als Funktion der Elektronentemperatur finden.

Die pro Zentimeter Rohrlänge und pro Sekunde durch elastischen Zusammenstoß erzeugte Wärmemenge hat, da die Stoßzahl v/λ und der Energieverlust pro Zusammenstoß im Mittel $k \cdot \frac{m}{2} v^2$, $k = \frac{2m}{M}$ beträgt, den Wert

$$E_v = \int_0^\infty \frac{v}{\lambda} k \frac{m}{2} v^2 \cdot A v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv.$$

Zwischen A und der Stromstärke i und dem Gradienten E ergibt sich unter Benutzung der bewährten²⁾ Beweglichkeitsformel für die Wanderungsgeschwindigkeit

$$V = \frac{a \cdot e \lambda E}{mv}, \quad a = 0,6,$$

1) J. M. Benade u. K. T. Compton, Phys. Rev. 11. S. 184. 1918.

2) Vgl. z. B. die Arbeiten von John S. Townsend und Mitarbeitern H. L. Bröse u. E. H. Saaymann, Ann. d. Phys. [5] 5. S. 797. 1930; ferner Th. Killian, Phys. Rev. 35. S. 1238. 1930. Den Faktor a haben wir so gewählt, daß sich nach Mittelung über die Maxwellverteilung der von den soeben genannten Autoren benutzte Langevinische

Faktor in der Beweglichkeitsformel nämlich $\bar{V} = 0,75 \frac{e \lambda E}{m \bar{v}}$ ergibt.

die Beziehung

$$i = \int_0^{\infty} \frac{0,6 e^2 \lambda \mathfrak{E}}{m v} \cdot A v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv.$$

Die Durchführung der Integrationen führt zu der Formel

$$\frac{E_v}{i \mathfrak{E}} = 5,9 \frac{m}{M \lambda^2} \left(\frac{V^*}{\mathfrak{E}} \right)^2 \quad V^* = \text{Elektronentemperatur in Volt.}$$

Das Resultat macht den raschen Anstieg der $E_v/i \mathfrak{E}$ -Werte mit dem Druck verständlich. Wegen der Kontraktion der Säule wollen wir aber unmittelbar nur die Werte für $p = 1 \text{ mm Hg}$ miteinander vergleichen. Entnehmen wir aus der Arbeit von Seeliger und Hirschert¹⁾ die Werte für V^*/\mathfrak{E} , aus der Zusammenstellung von Kollath²⁾ die Werte für die freien Weglängen der Elektronen und setzen diese in die Formel ein, so zeigt sich, daß bei Neon und Argon die experimentellen Erwärmungen sicher beträchtlich größer sind als die theoretischen. Bei Helium sind die Messungen der Elektronentemperatur erheblich ungenauer; es läßt sich deshalb hier nur sagen, daß eine Übereinstimmung der theoretischen und der experimentellen Energiewerte innerhalb der Fehlergrenzen durchaus wahrscheinlich ist.

	$\frac{E_v}{i \mathfrak{E}}$ theoretisch	$\frac{E_v}{i \mathfrak{E}}$ experimentell
Ne	0,02	0,2
A	0,04	0,2
He	> 0,35 < 1,1	0,3

Zunächst sei nachgewiesen, daß diese merkwürdigen Ergebnisse nicht ihre Ursache darin haben können, daß die Voraussetzung der Rechnung über die Wechselwirkung zwischen den Elektronen (vgl. S. 325) nicht zutrifft, sondern eine größere Zahl rascher Elektronen, welche ja im besonderen Maß zur Wärmeerzeugung beitragen würden, vorhanden ist. Von Seeliger und Hirschert konnte zwar (nach mündlicher Mitteilung) bei den fraglichen Drucken die Maxwellverteilung nur für Werte von $V > 3 V^*$ geprüft werden, weil bei größeren Werten die Meßgenauigkeit zu gering ist. Man sieht jedoch ohne weiteres ein, daß ganz allgemein, wenn man äußere Ein-

1) R. Seeliger u. R. Hirschert, Ann. d. Phys. [5] 11, S. 817. 1931.

2) R. Kollath, Phys. Ztschr. 31, S. 955. 1930. Es wurden jeweils die zur mittleren Elektronengeschwindigkeit gehörigen λ benutzt.

flüsse ausschließt, nicht ein Überschuß, sondern ein Defizit an raschen Elektronen zu erwarten ist. Ein Überschuß solcher Elektronen könnte sicherlich nur durch Stöße zweiter Art von angeregten Atomen mit Elektronen entstehen.¹⁾ Wie jedoch besonders klar aus den Ergebnissen von Kopfermann und Ladenburg²⁾ hervorgeht, überwiegt bei geringen Stromstärken die Gesamtzahl der Stöße erster Art, welche normale Atome vom Grundzustand in die angeregten Zustände überführen, die Gesamtzahl der in Frage kommenden ihnen entsprechenden Stöße zweiter Art, und bei großen Stromstärken ist in erster Näherung die Zahl der Stöße erster und zweiter Art von der gleichen Größenordnung. Es ergibt sich also, daß keineswegs ein Überschuß, sondern vielmehr ein Defizit an raschen Elektronen zu erwarten ist, und daß also die Diskrepanz zwischen Rechnung und Messung so nicht erklärt werden kann. Andererseits kann ein solches Defizit die Größe der berechneten Erwärmung nicht sehr vermindern. Dies folgt durch Berechnung des Anteils der raschen Elektronen an der Wärmeerzeugung. Der Anteil der Elektronen mit einer Geschwindigkeit $V > 3 V^*$ beträgt nur ungefähr 0,3 der gesamten berechneten Wärme.

Die einzige Möglichkeit, die große Volumenwärme bei Argon und Neon zu erklären, scheint in der Annahme von Potentialschwankungen in der Säule zu bestehen. Diese würden sich in einer Vergrößerung der Stoßzahl der Elektronen äußern und könnten, da die Erwärmung ja proportional $1/\lambda^2$ ansteigt, leicht einen großen Effekt hervorrufen. Zunächst wird man in die Potentialschwankungen denken, welche durch die aufenden Schichten der Säule entstehen. Nach einer Arbeit von Chow³⁾ scheinen diese aber nur in der Nähe der Anode beträchtlich, in der Säule selbst jedoch zu gering zu sein, um den fraglichen Effekt erklären zu können. Es ist daher wohl wahrscheinlicher, daß eine Stoßzahlenvergrößerung durch Plasmaschwingungen, wie sie von Penning⁴⁾ entdeckt und bei geringen Gasdichten von Tonks und Langmuir⁵⁾ theoretisch untersucht wurden, verursacht wird. Anzeichen für solche Schwingungen hat Fox⁶⁾ tatsächlich gefunden. Wenn diese

1) Die gleiche Überlegung gilt auch naturgemäß für Erzeugung rascher Elektronen durch einen lichtelektrischen Effekt im Gas.

2) H. Kopfermann u. R. Ladenburg, Naturw. **19**, S. 531. 1931.

3) T. C. Chow, Phys. Rev. **37**, S. 574. 1931.

4) F. M. Penning, Physica **6**, S. 241. 1926.

5) L. Tonks u. J. Langmuir, Phys. Rev. **33**, S. 195. 1929.

6) G. W. Fox, Phys. Rev. **35**, S. 1066. 1930.

Erklärung zutreffen sollte, müßte man allerdings annehmen, daß die Plasmaschwingungen in Helium (vielleicht wegen des geringen Wertes seiner Masse) unterbunden werden. Wir werden der mutmaßlichen Stoßzahlenvergrößerung bei Neon und Argon gelegentlich dadurch Rechnung tragen, daß wir einen Wert für λ einsetzen, mit welchem sich die experimentellen Erwärmungen berechnen lassen würden.

Einen Anhaltspunkt über den Anstieg der $E_e/i \text{ eV}$ -Werte mit dem Druck erhalten wir durch Bestimmung desjenigen Druckes, bei welchem praktisch die gesamte Energie durch elastischen Elektronenstoß in Volumenwärme übergeführt wird. Diese Bestimmung geschieht durch Vergleich der experimentellen von Hirschert und Seeliger bestimmten Elektronentemperaturen mit denjenigen, welche man aus obiger Gleichung berechnet, indem man die rechte Seite gleich 1 setzt, womit sich die Hertz'sche¹⁾ Formel für die Elektronendendenergie ergibt:

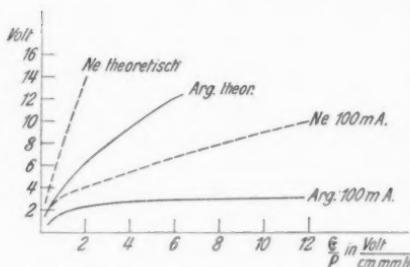


Fig. 8.2) Elektronentemperaturen

$$V^* = a \frac{\lambda \cdot \mathfrak{E}}{\sqrt{\frac{m}{M}}}; a = 0,42^3)$$

Bei der Auswertung dieser Formel muß der Ramsauer-Effekt berücksichtigt werden. Das geschah in der Weise, daß (nach sukzessiver Approximation) die zur errechneten mittleren Elektronentemperatur gehörige freie Weglänge benutzt wurde. Den Vergleich mit den experimentellen Werten zeigt die Fig. 8. Bei großen Werten von \mathfrak{E}/p liegen die experimentellen Elek-

1) G. Hertz, Verh. d. Deutschen Phys. Ges. 19. S. 1066. 1917.

2) Die experimentellen Kurven sind nur sehr wenig vom Strom abhängig.

3) K. T. Compton u. J. Langmuir, Rev. of mod. Phys.; El. Lischarg in Gases I, S. 220, gelangen nach einer etwas anderen Mittelwertsbildung zu $a = 0,435$. Es sei auch auf das interessante Ergebnis einer Rechnung von Druyvesteyn, Physica S. 61. 1930 hingewiesen, nach dem die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen für den berechneten Zustand unter der Voraussetzung, daß keine Wechselwirkung zwischen den Elektronen besteht, die Form hat:

$$f(v) \approx v^2 e^{-\frac{3 k m^3}{8 \lambda^3 \theta^3 (2\pi)^3} v^4}$$

tronentemperaturen naturgemäß sehr viel tiefer als die theoretischen, weil der größte Teil der Energie durch unelastische Stöße verbraucht wird. Mit steigendem Druck wird jedoch die Zahl der unelastischen Stöße viel geringer, die der elastischen größer, die theoretische Elektronentemperatur nähert sich daher stark an die experimentelle an. Sie bleibt jedoch vielleicht als Folge der Raumladungsschwankungen auch bei kleinen E/p ein wenig größer. Man kann aber wohl aus dem Kurvenbild entnehmen, daß von Werten

$$\frac{E}{p} = 0,3 \text{ Volt cm}^{-1} \text{ mm}^{-1} \text{ Hg},$$

d. h. ungefähr für $p > 10$ mm Hg die gesamte Energie in dem benutzten Rohr durch elastischen Elektronenstoß in Volumewärme übergeführt wird.

2. Die Deutung des Betrages von E .

Die Intensität der von der Glaswand hindurchgelassenen Strahlung liegt nach Dorgelo¹⁾ bei Neon fast ausschließlich in dem roten Teil des Spektrums. Aus einer Betrachtung desselben Autors folgt bereits die große Bedeutung der stufenweisen Anregung für die Emission dieser roten Strahlung. Sie wird emittiert bei Sprüngen von den $2p$ -Zuständen zu den $1s$ -Zuständen, während der Übergang von $2p$ in den Grundzustand verboten ist. Macht man nun die Annahme, daß nach jedem Quantensprung von $2p$ nach $1s$ auch ein Sprung von $1s$ zum Grundzustand erfolgt, so müßte eine ultraviolette Energie ausgestrahlt werden, welche den Betrag

$$\frac{\text{Anregungsenergie } 1s - 1p}{\text{Anregungsenergie } 2p - 1s} E_s \approx 8 \cdot E_s$$

besitzt, also bei einem Wert von 0,2 für E_s/iE 160 Proz. der Gesamtenergie beträgt. Da jedoch zwei der $1s$ -Zustände metastabil sind, so ergeben sich bekanntlich schon bei geringen Stromstärken so große Konzentrationen angeregter Neonatome (nach Kopfermann und Ladenburg von der Größenordnung 10^{12} cm^{-3}), daß stufenweise Anregung sehr wahrscheinlich wird. Dementsprechend spielt auch in der Diskussion Kopfermanns und Ladenburgs über die von ihnen gemessenen Abhängigkeiten der Konzentration der angeregten Zustände von den Parametern i und p der Prozeß der stufenweisen Anregung

1) H. B. Dorgelo, Physica 5, S. 90. 1925. Vgl. auch die Arbeit von W. Elenbaas, Ztschr. f. Phys. 72, S. 715. 1931, über die Besetzung der $2p$ -Zustände bei verschiedenem Druck, Stromstärke und Rohrradius.

eine große Rolle. Trotzdem muß natürlich wegen der Größe des Verhältnisses der Anregungsenergien damit gerechnet werden, daß größere Energiebeträge, indem die Lichtquanten in bekannter Weise von Atom zu Atom springen, an die Wand gelangen.

Für Helium und Argon gelten die gleichen Betrachtungen wie für Neon, da die Thermoschemata ganz ähnlich gebaut sind. Es ist zu vermuten, daß die Hauptemission bei Argon in den Linien liegt, welche den roten Neonlinien entsprechen, nämlich im Gebiet zwischen 7000 und 10000 ÅE. Die Hauptintensität des durch das Glas hindurchgelassenen Heliumspektrums liegt nach Messungen von Ornstein, Burger und Kapuschinski¹⁾ in den ultraroten Linien 10830 und 20582 ÅE.

3. Die Deutung des Betrages von E_0

Die Wärmeentwicklung an der Wand macht bei einem Druck von 1 mm den überwiegenden Anteil an der Energiebilanz aus und nimmt entsprechend der Zunahme von $E_0/i\mathfrak{E}$ mit wachsendem Druck ab. Sie kann verursacht sein:

1. Durch diejenigen positiven Ionen und Elektronen, welche an die Wand diffundieren und dort ihre Rekombinationsenergie und kinetische Energie abgeben.
2. Durch die metastabilen Atome, welche an der Wand in den normalen Zustand übergehen.
3. Durch die Absorption von ultraviolettem oder ultrarotem Licht in der Wand.

Den ersten Anteil kann man berechnen nach den Schottkyschen Formeln. Schottky erhält für den ambipolaren Diffusionsstrom den Ausdruck:

$$i_a = 7,83 n_0 D_a, \quad D_a = k^+ V^*.$$

Es bedeutet n_0 Elektronendichte in der Achse, k^+ die Ionenbeweglichkeit. Berechnet man den Zusammenhang zwischen i und n_0 durch Integration über den Rohrquerschnitt, so erhält man wiederum unter Benutzung der Langevinschen Beweglichkeitsformel

$$\frac{i}{i} = 2 \cdot 10^{-7} \frac{V^{* \frac{3}{2}} k^+}{R^2 \mathfrak{E} \lambda}, \quad V^* \text{ und } \mathfrak{E} \text{ in Volt/cm.}$$

Für k^+ wurden die Werte von Druyvesteyn²⁾ eingesetzt.

1) L. S. Ornstein, H. C. Burger u. W. Kapuschinski, *Ztschr. f. Phys.* **51**, S. 34. 1928; vgl. auch M. G. Peteri u. W. Elenbaas, *Ztschr. f. Phys.* **54**, S. 96. 1929.

2) M. J. Druyvesteyn, *Ztschr. f. Phys.* **73**, S. 31. 1932.

Benutzen wir für die übrigen Größen die gleichen Zahlen wie in der Rechnung auf S. 326, so ergibt sich für $p = 1 \text{ mm}$:

$$\text{Ne } \frac{i_a}{i} = 6 \cdot 10^{-3},$$

$$\text{He } \frac{i_a}{i} = 7 \cdot 10^{-2}.$$

(Die Berechnung des Argonwertes wurde nicht durchgeführt, weil Druyvesteyn die Ionenbeweglichkeit hier nicht angegeben hat.) Nehmen wir die Wahrscheinlichkeit der Rekombination an der Wand zu 100 Proz. an, so erhält man für die Rekombinationserwärmung, bezogen auf die Gesamtenergie bei $p = 1 \text{ mm}$, für Neon $6 \cdot 10^{-2}$ und für Helium $4,2 \cdot 10^{-1}$.

Die Rechnung ergibt also, daß die Rekombinationswärme bei Neon und vermutlich auch bei Argon in erster Näherung vernachlässigt werden kann, während sie bei Helium einen wesentlichen Anteil zu der Energiebilanz liefert. In Anbetracht der Unsicherheiten, die durch die Ungenauigkeit der Werte¹⁾ von k^+ , durch eine mögliche Mitwirkung der Plasmaschwingungen und durch den Umstand hinzukommen, daß die Schottkyschen Formeln noch nicht experimentell geprüft werden konnten, ist das Ergebnis jedoch mit Vorsicht zu bewerten. Die Erwärmung der Rohrwand wird aber wenigstens zu großen Teilen durch metastabile Atome²⁾ oder durch Absorption von Licht und zwar, da ultrarotes Licht wohl nicht in Frage kommen kann, durch die Absorption der kurzwelligen Resonanzstrahlungen entstehen.

IV. Die Deutung der Wirkungen, welche bei unsauberer Bedingungen auftreten.

Wir stellen die charakteristischen Merkmale der Wirkung der Verunreinigungen zusammen:

1. Die Wärmeproduktion wird zum großen Teil von der Wand in das Volumen der Säule verlagert. Weiterhin folgt aus der Überschneidung der beiden $E_v/i\mathfrak{E}$ -Kurven bei Neon, daß der Verunreinigungseffekt der Kontraktion der Säule bei

1) Für k^+ wurden die größten bisher gemessenen Werte eingesetzt.

2) F. M. Zemanski, Phys. Rev. 4, S. 213, 1929, hat aus experimentellen Daten von K. W. Meissner und W. Graffunder Diffusionskoeffizienten von metastabilen Ne-Atomen berechnet und eine Gleichung für ihren Diffusionsstrom aufgestellt. Bei Annahme einer Konzentration der metastabilen Atome von 10^{12} cm^{-3} ergibt sich aus Zemanskis Daten für unsere Verhältnisse bei $p = 1 \text{ mm}$ ein Beitrag der metastabilen Atome zur Wanderwärmung von etwa 0,01 Watt pro Zentimeter Rohrlänge. Jedoch findet die Diffusion bei Meissner und Graffunder unter wesentlich anderen elektrischen Bedingungen statt als in unserer Arbeit.

größeren Drucken entgegenarbeitet. Da, wie schon oben bemerkt, die Kontraktion vermutlich durch die dem Temperaturanstieg zur Rohrachse hin parallelgehende Dichteverringerung bedingt ist, scheint die Überschneidung darauf hinzuweisen, daß bei Verunreinigungen die zusätzliche Erwärmung im wesentlichen in den Randpartien der Säule geschieht.

2. Der Gradient sowie die Wandtemperatur werden von der Verlagerung der Wärmeproduktion nur wenig beeinflußt. Diese Unempfindlichkeit bedeutet offenbar, daß weder die Elektronendichte noch die Elektronentemperatur sich bei dem fraglichen Prozeß sehr ändern.

3. Die Wirkung der Verunreinigungen ist weitgehend reproduzierbar.

4. Schließlich seien noch einige bisher ungeklärte Ergebnisse aus der Arbeit von Seeliger und Hirschert angeführt, deren Zusammenhang mit den von uns hier beschriebenen wohl sehr wahrscheinlich ist. Seeliger und Hirschert fanden, daß bei tiefen Drucken etwa < 4 mm Hg Spuren von Verunreinigungen in Edelgasen eine Deformation der Langmuirschen Charakteristik bewirken; man erhält an Stelle der logarithmischen Geraden eine *s*-förmige Kurve. Der Effekt tritt (nach persönlicher Mitteilung) unter genau den gleichen experimentellen Bedingungen auf wie die hier beschriebenen. Bei frischen Röhren war er häufig, bei Röhren hingegen, welche lange im Gebrauch waren, trat er nur selten auf. Außerdem wurde die Arbeit von Seeliger und Hirschert bei der gleichen Rohrweite mit dem gleichen Material und mit gleichen Reinigungsmethoden angefertigt wie die hier beschriebene. Seeliger und Hirschert haben auch versucht, den Effekt durch Zumischung von Wasserstoff oder Stickstoff hervorzurufen, das Resultat war negativ. Bei höheren Drucken fanden sie jedoch keine *s*-förmigen, sondern immer lineare geknickte Kurven.

Seeliger und Hirschert haben ferner nach dem Verfahren von Druyvesteyn¹⁾ durch zweimalige Differentiation der *s*-Kurve die Geschwindigkeitsverteilung rekonstruiert, welche der *s*-Kurve entspricht, das Resultat zeigt Fig. 9. Die Zahl der raschen Elektronen ist also sicher größer, als der Maxwellverteilung entspricht, während die Geschwindigkeitsverteilung der langsamsten Elektronen der Maxwellschen ähnlich ist.²⁾

1) M. J. Druyvesteyn, Ztschr. f. Phys. **64**, S. 781. 1930.

2) R. Seeliger u. R. Hirschert haben nach mündlicher Mitteilung im Gegensatz zu der von ihnen in ihrer Arbeit noch vertretenen Meinung festgestellt, daß das Verfahren von Druyvesteyn die Maxwell-

Es hat also den Anschein, als ob die geknickten Kurven, die im vorliegenden Fall zwei Elektronengruppen Maxwellscher Verteilung verschiedener Geschwindigkeiten (die Temperaturen verhalten sich etwa wie 1:3) bedeuten, ein Sonderfall der s-förmigen darstellen.

Zur Deutung der Verunreinigungseffekte muß zunächst festgestellt werden, ob der sie erzeugende Primärprozeß seinen Sitz im Volumen oder an der Wand der Säule hat. Die erstere Möglichkeit scheint aus verschiedenen Gründen ausgeschlossen zu sein. Vor allen wäre die Reproduzierbarkeit der Wirkung unverständlich. Weiterhin läßt sich leicht nachrechnen, daß die Konzentration der Verunreinigungen eine unwahrscheinliche Größe, nämlich bei vorsichtigsten Annahmen etwa $1/_{10}$ bis $1/_{100}$ mm haben müßte, um den notwendigen Energiedurchgang zu deuten.¹⁾ Schließlich erscheint es unwahrscheinlich, daß die genannten Befunde von Seeliger und Hirschert als Volumeneffekt gedeutet werden können. Dies hatten bereits Seeliger und Hirschert aus den Bedingungen für das Auftreten der Erscheinungen gefolgert. Es wäre aber auch wegen der auf S. 327 bereits diskutierten Gründe nicht einzusehen, wie ein Volumeneffekt einen Überschuß an raschen Elektronen hervorrufen könnte.

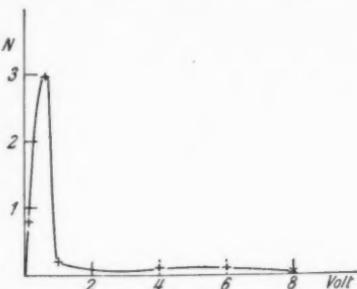


Fig. 9. Einer s-förmigen Charakteristik entsprechende Geschwindigkeitsverteilung nach Seeliger und Hirschert
(Neon $p = 0.8$ mm, $i = 1$ Amp.).
Ordinate in willkürlichen Einheiten

Verteilung immer deformiert, nämlich eine viel zu geringe Breite der Verteilungskurven liefert. Dies ergab sich durch Integration von aufgenommenen geraden Charakteristiken und hat vermutlich seinen Grund darin, daß das Raumpotential in der Regel einige Volt zu tief aufgenommen wird.

1) In Betracht kämen vielleicht Dissoziationen der Moleküle mit großer kinetischer Energie der Dissoziationspartner. Da ihre Wiedervereinigung nur an der Wand stattfinden kann, ist die Zahl der Dissoziationsprozesse durch die Diffusionsgeschwindigkeit der Verunreinigungen begrenzt. Die genaue Durchführung der Überlegung (unter Benutzung der Einsteinischen Formel von mittlerem Verschiebungsquadrat) führt zu den obigen Zahlen. Es hat den Anschein, als ob Verunreinigungen in der Edelgassäule bei größeren Stromstärken und Drucken in der Regel sich im dissozierten Zustand befinden.

Es bleibt also nur die Möglichkeit, daß eine Gasschicht auf der Wand die Verlagerung der Wärmeproduktion bewirkt. Die Reproduzierbarkeit der Kurven wird so ohne weiteres verständlich. Wir wollen im folgenden ausführen, daß man alle anderen Tatsachen vielleicht durch die Annahme erklären könnte, daß der fragliche Effekt in der Auslösung zahlreicher rascher Sekundärelektronen aus der Wand bei der Absorption des kurzwelligen Lichtes oder durch Stoß zweiter Art der angeregten

Atome und der positiven Ionen mitter Wand besteht.

Dieser Deutungsversuch wird nahegelegt einerseits durch Beobachtungen von Kohl¹⁾ über den Zündverzug von elektrodenlosen Entladungsröhren, nach denen schon sichtbares Licht aus der Glasoberfläche nach vorheriger Einwirkung der Entladung Elektroden auszulösen vermag, andererseits durch den großen Betrag der Sekundärelektronenemission

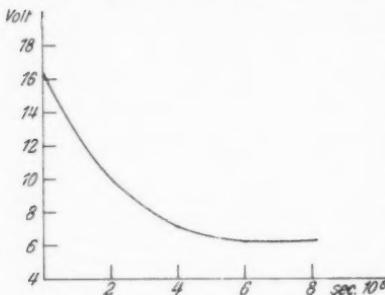


Fig. 10. Energie eines 16 Voltelektrons in Neon bei $p = 1 \text{ mm Hg}$, in Abhängigkeit von der Zeit

von Sonden²⁾, welche sich in einer Edelgasentladung befinden.

Wenn man annimmt, daß der Energieaustausch zwischen den primären Entladungselektronen und den raschen Sekundärelektronen gering ist, werden letztere ihre kinetische Energie durch elastischen Elektronenstoß an das Gas abgeben, wie es in erster Näherung³⁾ Fig. 10 zeigt. Ferner lassen sie die

1) B. Gudden, Lichtelektr. Erscheinungen. Springer, S. 119. Falls unsere Deutung richtig sein sollte, ergänzen sich anscheinend die Beobachtungen von Kohl und die in dieser Arbeit beschriebenen gegenseitig. Naturgemäß konnte nämlich hier die Bedeutung der vorhergehenden Einwirkung der Entladung nicht festgestellt werden, während sich über die Resultate von Kohl hinaus ergab, daß der Effekt bei extremer Sauberkeit der Verhältnisse verschwindet.

2) Literatur vgl. C. Kenty, Phys. Rev. 38. S. 377. 1931.

3) Berechnet nach den Gleichungen

$$dE = me\mathfrak{E}dx - \frac{v}{\lambda} kE dt,$$

$$dt = \frac{v}{0,6 \cdot e \mathfrak{E} \lambda} dx;$$

für λ wurde ein nach den Ausführungen auf S. 328 korrigierter Wert benutzt.

Wand positiv geladen zurück, so daß an ihrer Stelle eine entsprechende Anzahl anderer Elektronen dorthin gelangen.¹⁾ Da diese neben ihrer geringen kinetischen Energie nur einen kleinen der Austrittsarbeit der Elektronen aus der Wand entsprechenden Betrag zur Wanderwärmung zur Verfügung stellen, ist damit die Verlagerung der Wärmeproduktion qualitativ verständlich. Weiterhin ist auch die Konstanz der Elektronendichte und Temperatur in einer ersten Näherung gewährleistet.

Es bereitet jedoch die ernstesten Schwierigkeiten, auch die Größe des Effektes zu erklären. Unwahrscheinlich ist, daß der Wirkungsgrad des Auslöseeffektes den notwendigen Wert hat (mindestens 50 Proz.) und unverständlich ist, warum der Gradient sich so wenig ändert. (Seine geringe nicht reproduzierbare Erhöhung könnte von der Vernichtung der Energie im Volumen durch Moleküle herrühren.) Schließlich ist auch nicht einzusehen, warum der Energieaustausch zwischen Primär- und Sekundärelektronen gering sein soll, während er doch zwischen den Primärelektronen selbst gewiß sehr groß ist. Andererseits ist jedoch zu bedenken, daß nach den Beobachtungen von Seeliger und Hirchert die Geschwindigkeit des Energieaustausches durchaus begrenzt sein kann.

Diese Beobachtungen kann man vielleicht folgendermaßen verstehen: Die raschen Elektronen in der Fig. 9 sind einfach die aus der Wand ausgelösten Sekundärelektronen. Man muß dann jedoch auch annehmen, daß die raschen Elektronen, welche der geknickten Charakteristik entsprechen, aus der Wand ausgelöste Elektronen sind. Ihr Verhalten dürfte aber unverständlich sein. Vor allem ist gar nicht einzusehen, wie es möglich sein soll, daß die Primär- und Sekundärelektronen nebeneinander Maxwellverteilungen verschiedener Temperaturen besitzen sollen. Außerdem erscheint ihre Konzentration — sie ist, bezogen auf die Gesamtkonzentration der Elektronen sicher größer als bei s-förmigen Charakteristiken — da bei hohen Drucken E_v praktisch verschwinden soll, viel zu groß. Diese Umstände scheinen darauf hinzuweisen, daß der Energieaustausch zwischen Primär- und Sekundärelektronen mit abnehmendem Druck zunimmt.

Zusammenfassung

Der Betrag E_v derjenigen Energie, welche im Volumen der Säule in Wärmeenergie verwandelt wird, der Betrag E_s

1) Es sei noch darauf aufmerksam gemacht, daß der Wandstrom dann natürlich nicht mehr ambipolar ist.

der Strahlungsenergie, welche durch die Glaswand hindurchtritt und der Betrag E_0 der Energie, welche an oder in der Rohrwand eine Wärmeproduktion hervorruft, werden für Helium Neon und Argon experimentell bestimmt: Bei „sauberen Bedingungen“ beträgt E_0 bei einem Druck von 1 mm Hg in allen drei Gasen etwa 20 Proz. der Stromarbeit. Es ist von der Stromstärke praktisch unabhängig und steigt mit zunehmendem Druck an. E_0 liegt zwischen 5 und 30 Proz. je nach Stromstärke, Druck und Gasart. E_0 folgt aus $iE - (E_0 + E_s)$. Bei „unsauberen Bedingungen“ findet in reproduzierbarer Weise eine Verlagerung der Wärmeproduktion von der Wand in das Volumen statt, während sich der Gradient nur wenig ändert.

Es wird angenommen, daß die Volumenerwärmung praktisch nur durch Impulsübertragung bei den elastischen Elektronenstößen geschieht. Eine Berechnung dieses Effektes ergibt für Helium die richtige Größenordnung, der bei sauberen Bedingungen gefundenen Volumenerwärmung; bei Neon und Argon sind bei kleinen Drucken die experimentellen Werte sicher größer als die theoretischen, bei größeren hingegen lassen sich die von Seeliger und Hirchert gemessenen Elektronentemperaturen mit genügender Genauigkeit berechnen.

Die Deutung der Verlagerung der Wärmeproduktion von der Oberfläche in das Volumen der Säule bei unsauberen Bedingungen wird durch die Annahme versucht, daß die Verunreinigungen eine Schicht auf der Glasoberfläche verursachen, aus welcher durch die Resonanzstrahlung, durch metastabile Atome oder auch durch positive Ionen zahlreiche rasche, durch elastischen Elektronenstoß Volumenwärme erzeugende Elektronen ausgelöst werden. Als Bestätigung dieser Deutung werden die von Seeliger und Hirchert unter gleichen Bedingungen gefundenen Störungen der Maxwellverteilung der Entladungselektronen sowie Beobachtungen von Kohl über Auslösung von Elektronen aus Glasoberflächen durch sichtbares Licht angeführt. Die Größe des Effektes ist jedoch unverständlich.

Hrn. Professor Seeliger möchte ich für zahlreiche Ratschläge meinen besten Dank aussprechen. Dank schulde ich ferner der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaften für die Gewährung eines Forschungsstipendiums und der Studien gesellschaft für elektrische Beleuchtung für weitgehende Unterstützung.

(Eingegangen 24. Dezember 1931)

**Eine lichtstarke Anregung von Spektren
im elektrischen Vakuumofen
durch Elektronenstoß kleiner Energie**

Von Rudolf Ritschl

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt)

(Mit 4 Figuren)

Inhaltsangabe: Aus dem Verfahren von Schüler und Wolf, Spektren im elektrischen Vakuumofen durch Anlegen einer Spannung zwischen dem Heizrohr und einer Anode lichtstark anzuregen, wird eine Anordnung entwickelt, die eine Anregung im Ofen verdampften Substanzen von den kleinsten Spannungen an ermöglicht. Kathode ist ein von dem Heizrohr isoliertes, konzentrisch in dessen Innerem sitzendes Kohlerohr, das nur durch Strahlung geheizt wird und den Potentialabfall längs des Heizrohrs abschirmt. Anode ist ein bis zur Hälfte in das Kathodenrohr eingeführter Kohlestab, der gleichzeitig als Beschickungsvorrichtung dient und von außen bedient wird. Zwischen Anode und Kathode lassen sich Entladungen von beliebig kleiner Spannung an aufrecht erhalten, die das im Kathodenrohr verdampfte Element stufenweise zur Spektralemission anregen. Das Verfahren wird angewandt auf die Bogenspektren von Kupfer, Gold, Beryllium und Aluminium. Die Resultate stehen im Einklang mit den aus der Analyse dieser Spektren bekannten Anregungsspannungen. Die Anordnung vermeidet insbesondere den bei der Kingschen Ofenmethode leicht zu Fehlern Anlaß gebenden Potentialabfall über dem Heizrohr. In einigen Fällen ließen sich Anregungsmaxima von Linien nachweisen.

Einleitung

Das Problem einer Lichtquelle, die durch Änderung verfügbarer Anregungsbedingungen eine Auswahl der zur Emission kommenden Linien nach der Größe ihrer Anregungsspannung zu treffen gestattet, wird gelöst durch Begrenzung der dem leuchtenden Dampf zur Verfügung gestellten Energie, und zwar je nach der Art der Anregung entweder durch Wahl der Temperatur oder durch Begrenzung der Geschwindigkeit der anregenden Elektronen oder Ionen.

Anregungsbegrenzung durch *Wahl der Temperatur* zum Zweck einer qualitativen Unterscheidung der Terme nach ihrer Lage ist verwirklicht im Kingschen Widerstandsofen, dessen Spektralklassen die Höhe der Terme relativ zueinander anzugeben gestattet. Die Methode hat den großen Vorteil,

auf schwer flüchtige Substanzen, die wegen ihres geringen Dampfdruckes mit den üblichen Elektronenstoßmethoden nicht oder nur unter großen Schwierigkeiten untersucht werden können, anwendbar zu sein. Andererseits stellt die Art der Anregung und ihrer Begrenzung nach oben durch reine Temperaturänderung bei dieser Methode einen großen Nachteil dar. Denn die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung der Temperaturbewegung verursacht eine bei höheren Temperaturen immer größer werdende Unschärfe der Anregung, indem starke Linien schon durch wenige schnelle Teilchen zu merklicher Emission angeregt werden, schwache Übergänge aber erst auf sehr viele anregende Stöße ansprechen und daher Terme in tieferer Lage stark bevorzugt werden. Daher vermag die Methode nur größtenteils Aussagen über die Termordnung von Atomen zu liefern. — Bei der von King gegebenen Anordnung, wo der das Widerstandsrohr heizende Strom dieses selbst durchfließt, kommt zu der geringen Schärfe der Unterscheidungsmöglichkeit für Termlagen im Kingschen Ofen noch ein Einwand prinzipieller Natur hinzu, auf den schon Hemsalech¹⁾ in verschiedenen Arbeiten hingewiesen hat. Es besteht immer die Möglichkeit, daß infolge des Potentialabfalls längs des Heizrohres freie Elektronen, die aus der Rohrwand austreten, beschleunigt werden und zur Anregung höherer Terme führen, als der benutzten Temperatur entspricht. Da der Potentialabfall über einem Kingschen Rohr 15—20 Volt beträgt, kann dieser Effekt tatsächlich völlig fehlerhafte Ergebnisse zur Folge haben. Ein solcher Fall wird im Laufe der Arbeit diskutiert werden.

Das Ziel einer Leuchtanregung, die zu quantitativen Aussagen über die Anregungsspannungen von Atomen führt, läßt sich natürlich am vollkommensten erreichen nach der Franck-Hertzschen *Elektronenstoßmethode*, bei der die Anregungsbegrenzung durch Regulierung der Geschwindigkeit der anregenden Elektronen geschieht. Die Beschränkung der Anwendbarkeit dieses Prinzips, das je nach dem speziellen Zweck auf die verschiedenste Weise zur Ausführung gelangt ist, bestand bisher hauptsächlich in der Unmöglichkeit, schwerer flüchtige Substanzen, für deren Untersuchung sich gerade der Kingsche Ofen eignet, einigermaßen lichtstark durch Elektronenstoß anzuregen. Einerseits stieß man auf die Schwierigkeit, die nötigen Temperaturen zur Erzeugung von genügend hohem Dampfdruck in den oft sehr subtilen Apparaturen aufrecht zu erhalten.

1) G. A. Hemsalech, Phil. Mag. 39. S. 241; 40. S. 296. 1920.

Andererseits mußte man sich, um die störenden Wirkungen der Raumladung zu verhindern, oft auf minimale Stromstärken des Elektronenstromes beschränken.

Die im folgenden gegebene Anordnung¹⁾, die aus der von Schüler und Wolf²⁾ beschriebenen elektrischen Leuchtanregung von Dämpfen im Kingschen Ofen entwickelt wurde, stellt eine durch geringfügige Änderung einer Kingschen Ofenapparatur herstellbare Lichtquelle dar, die in weitgehender Weise die Prinzipien der Elektronenstoßanregung mit denen des Widerstandsofens vereinigt. Sie ist geeignet, lichtstarke Anregungsversuchsreihen in äußerst kurzen Belichtungszeiten durchzuführen und zwar an Substanzen, die aus den erwähnten Gründen den gewöhnlichen Elektronenstoßmethoden unzugänglich oder nur sehr schwer zugänglich sind. Über die einfache Bestimmung der Anregungsspannung hinaus hat sich in manchen Fällen sogar die Möglichkeit des Nachweises von Anregungsmaxima ergeben. Schließlich bedingt die Anregung von Spektren bei Spannungen zwischen 2 und 20 Volt bei sehr geringer Dampf- und Stromdichte, großer Stromstärke (*bis zu 1 Amp. schon bei 1 Volt*) und gegebenenfalls bei Zusatz von Edelgasen eine neue Art von Lichtquelle, die in vieler Hinsicht von den bisher gebräuchlichen Lichtquellen verschieden ist und in manchen Fällen für die Anregung gewisser Linien besonders günstig gewesen ist.

Experimentelle Anordnung

Ausgehend von den Versuchen von Schüler und Wolf (a. a. O.), die das Heizrohr eines Kingschen Ofens als Kathode in einem Stromkreis legten, dem als Anode eine ringförmige Elektrode gegenüberstand, wurde zunächst versucht, eine Möglichkeit zu finden, mit beliebig kleinen Spannungen zu arbeiten; die Spannung läßt sich bei der Schüler-Wolffschen Methode nicht viel weiter als bis zu 20 Volt heruntersetzen. Deshalb wurde die Ringanode ersetzt durch eine stabförmige Elektrode, die konzentrisch bis ungefähr in die Mitte des Kathodenrohrs eingeführt werden kann. Zwischen dieser Anode und dem Kingschen Heizrohr lassen sich bei genügender Temperatur Entladungen von ganz kleinen Spannungen an aufrecht erhalten [eine ähnliche Entladungsform benutzten zu anderen Zwecken Pirani und Schönborn.³⁾] Zu Anregungsversuchen bei defi-

1) R. Ritschl, Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. [3] **10**, S. 33. 1929.

2) H. Schüler, Ztschr. f. Phys. **37**, S. 728. 1926; K. L. Wolf, ebenda **44**, S. 170. 1927.

3) M. Pirani u. H. Schönborn, Naturwiss. **15**, S. 767. 1927.

nierter Spannung ist diese Anordnung aber noch nicht verwendbar, da der über dem Heizrohr liegende Potentialabfall von 15—20 Volt schon bei den kleinsten Spannungen zur vollen Entwicklung der Bogenspektren bis zur Ionisierung Anlaß gibt. Deshalb wurde das stromführende Heizrohr weiter dimensioniert und von dem eigentlichen Kathodenrohr isoliert. Dieses ist als Äquipotentialkathode ausgebildet und besteht aus einem engeren, dünnwandigen Kohlerohr, das konzentrisch im Innern des Heizrohrs sitzt. Es wird also nur durch Strahlung von dem äußeren Rohr geheizt, und die zu untersuchende Substanz kommt in seinem Inneren zur Verdampfung. Zweitens hat es die Funktion, den Potentialabfall des Heizrohrs von dem Beobachtungsrohr abzuschirmen. Drittens dient es als negative Stromzuführung und Elektronenquelle für die Entladung

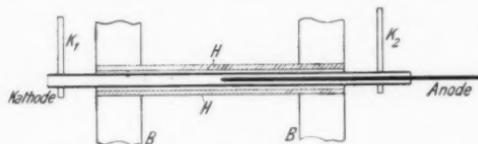


Fig. 1

In Fig. 1 ist das Prinzip der Anordnung skizziert.¹⁾ *B, B* sind die beiden Graphitbacken, die das Heizrohr *H* tragen und den Transformatorenstrom zu- und ableiten. Die linke Backe ist nach oben mit der parallel dem Heizrohr laufenden wassergekühlten einen Stromzuführung aus Kupfer verbunden, an deren etwas überstehendem Ende auch die Kohlebacke auf der linken Seite (*K*₁), durch Porzellanstücke isoliert, festgekeilt ist. Ebenso sitzt auf der rechten Seite an derselben Kupferzuführung die andere Backe *K*₂ isoliert auf. Die rechte Backe *B* hat ihre Kupferzuführung unten rechts. Die beiden Kohlebacken tragen das Kathodenrohr, das durch eine besondere Stromzuführung nach außen mit dem negativen Pol der angelegten Spannung verbunden ist und keinerlei metallischen Kontakt mit dem Transformatorenstromkreis hat.

Nach dem Einsetzen von neuen Heiz- und Kathodenrohren muß jedesmal unter starker Abpumpen mehrere Stunden ausgeheizt werden, damit die im Graphit oder in der Kohle enthaltenen metallischen Verunreinigungen möglichst verschwinden.

1) Die genaue Beschreibung des Ofens findet sich in der Arbeit von K. L. Wolf (a. a. O.).

Aber auch nach jedem Öffnen des Ofens geben die großen Graphit- und Kohlemassen Mengen von Gasen ab, die für Erzielung von sauberen Bedingungen möglichst durch Erhitzung ausgetrieben werden müssen. Deshalb ist die Anode gleichzeitig als Be- schickungsvorrichtung ausgebildet, durch die das zu untersuchende Metall nach dem Ausglühen ohne Öffnen des Ofens im Vakuum in die Kathode eingeführt werden kann. Das vordere Ende der Anode ist 5–6 cm tief ausgebohrt und mit dem Metall gefüllt. Zu Beginn des Ausheizens sitzt die Spitze der Anode am Vorderende des Kathodenrohres und bleibt auf so niedriger Temperatur, daß kein Metall zur Verdampfung kommt. Erst nachdem solange bei einer Temperatur, die über der nachher benutzten Betriebstemperatur liegt, ausgeheizt worden ist, bis in einem mit Elektroden versehenen Ansatzrohr des Ofens jedes Leuchten einer Induktorentladung ausgesetzt hat (Druck $\sim \frac{1}{1000}$ mm Hg), wird die Anode bis zur Mitte des Kathodenrohres vorgeschieben. Fig. 2 zeigt die Vorrichtung zur

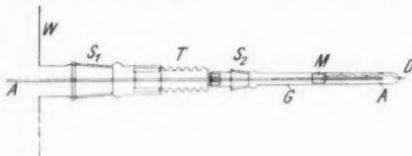


Fig. 2

Zentrierung und Verschiebung der Anode während des Betriebes von außen. Auf der Ofenwand W sitzt der Glasschliff S_1 , in den bei T ein Stück Tombakrohr mit zwei angelöteten Rohrstutzen eingekittet ist. Der zweite enge Rohrstutzen dient als Führung für den Anodenhalter A . Dieser besteht aus einem Stahlstab, in den am Ende ein Schraubengewinde eingeschnitten ist. Die mit dem Glasrohr G und dem Schliff S_2 fest verbundene Schraubenmutter M verschiebt beim Drehen des Schliffes S_2 den Anodenhalter um die halbe Länge des Kathodenrohres. Durch das bewegliche Stück Tombakrohr kann die Anode immer konzentrisch in der Kathode gehalten werden, auch lassen sich gelegentlich eintretende Kurzschlüsse leicht trennen. Die Stromzuführung geschieht durch den von M nach außen geführten Draht D .

Der Vakuumofen, der mit einer Leyboldschen Vier-Stufenpumpe aus Stahl verbunden ist, zeigte sich so gut vakuumdicht, daß eine Edelgaszirkulation an ihm vorgesehen werden konnte. Das von der Pumpe abgesaugte Gas konnte durch eine Reinigungsvorrichtung mit Adsorptionskohle in flüssiger Luft wieder in den Ofen zurückgeleitet werden. Auf die Weise konnte ein Edelgasdruck von einigen Zentimetern im Ofen aufrecht erhalten werden.

Die Entladung

Ist der Ofen gut evakuiert und ausgeglüht, so werden Anode und Kathode über ein empfindliches Amperemeter mit den Polen einer 30-Voltbatterie verbunden, deren Spannung durch Potentiometerabgriff beliebig reguliert werden kann. Wird nun der Ofen auf eine Temperatur gebracht, die sich nach dem verwendeten Metall richtet und im allgemeinen zwischen 1000 und 2000° C liegt, so erhält man zwischen Anode und Kathode Entladungen, deren Typus allgemein durch Charakteristiken wie in Fig. 3 gegeben ist. Bei Steigerung der Spannung von Null

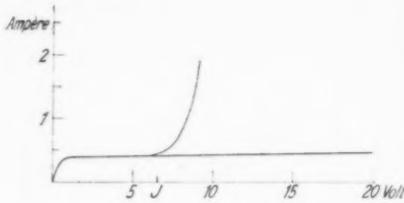


Fig. 3

an aufwärts setzt eine zunächst steile Stromkurve ein, die aber bald, meist unter 1 Volt, Sättigung erreicht. Befindet sich keinerlei Metall im Ofen, so bleibt die Entladung bei allen Spannungen bis über 20 Volt auf diesem

Ast der Kurve, der nur

eine schwache Steigung besitzt. Ist dagegen Metall in der Entladungsstrecke vorhanden, so setzt kurz unterhalb der Ionisierungsspannung des Metalls ein neuer Anstieg des Stromes ein. Im Fall der Fig. 3 ist die Ionisierungsspannung I. Offenbar bricht beim Auftreten der ersten ionisierenden Stöße die Raumladung, die bis dahin die Sättigung bewirkt hatte, zusammen, und dadurch kann der Strom weiter ansteigen. Die Stromstärke oberhalb der Ionisierung hängt aber bei konstanter Temperatur stark ab von der vorhandenen Metalldampfmenge, ein Zeichen, daß sich die Metallionen an der Stromleitung wesentlich beteiligen. Der Anstieg des Stromes bei Überschreiten der Ionisierungsspannung ist ein sicheres Kriterium dafür, ob während einer Versuchsreihe noch genügend Metall im Ofen vorhanden ist, oder ob eine Neubeschickung notwendig ist. Es braucht nur der Strahlengang zum Spektrographen unterbrochen und die Spannung über die Ionisierung hinaus gesteigert zu werden. Aus dem Stromanstieg oder seinem Ausbleiben sieht man dann, wieviel Metall noch vorhanden ist. Dies ist wichtig bei Untersuchungen von solchen Substanzen, die keine sichtbaren Linien geringer Anregungsspannung besitzen, so daß eine visuelle spektroskopische Kontrolle nicht möglich ist.

Die Sättigungswerte im horizontalen Teil der Charakteristik

hängen ab von der Temperatur und von dem hineingebrachten Metall, immer gleich weit es Hineinschieben der Anode vorausgesetzt. Bei welchem Wert der Sättigung man zu arbeiten hat, um zu normalen Belichtungszeiten zu kommen, richtet sich nach der Dampfdruckkurve des untersuchten Metalls. Diese Bedingungen bestimmen dann die Temperatur, die man im Einzelfall zu wählen hat. Für die Durchführung von Anregungsversuchen ist möglichst niedrige Temperatur am günstigsten. Die Verhältnisse werden klar an einigen Beispielen. Gold hat eine besonders geringe Emissionsfähigkeit für Elektronen, daher beträgt der Sättigungswert nur wenige Hundertstel Ampere — wenn man nicht die Temperatur wesentlich steigern will. Anderseits besitzt Gold schon bei geringen Temperaturen einen hohen Dampfdruck, der aber bei den schwachen Strömen nicht ausgenutzt werden kann und ein schnelles Abdestillieren des Materials zur Folge hat. Aus diesem Grunde konnte Gold nur bei sehr geringen Strömen untersucht und nur die stärksten Linien bei kleinen Spannungen erfaßt werden. Magnesium hat einen bei tiefen Temperaturen schon so hohen Dampfdruck, daß das reine Metall sehr bald abdestillieren muß. Die Elektronenemission ist hier aber bedeutend stärker, so daß schon bei den geringen Temperaturen hinreichende Lichtstärke erzielt werden kann. Dazu kommt, daß Magnesium offenbar mit der Kohle leicht Karbide bildet, die sich nur langsam zersetzen und für längere Zeit für genügenden Dampfdruck sorgen. Ähnlich verhalten sich viele andere unedle Metalle. Als Beispiel eines sehr schwer flüchtigen Metalls, das zur Anregung bedeutend höherer Temperaturen bedarf, sei Beryllium erwähnt, das sich aber auch recht lange im Ofen hält.

Anregung von Bogenspektren

Allgemeines

In dem ringförmigen Raum zwischen Anode und Kathode werden die aus dem Kathodenrohr austretenden Elektroden beschleunigt und haben auf dem Weg bis zur Anode Gelegenheit, mit den Atomen des verdampfenden Metalls zusammenzustoßen und sie zu spektraler Emission anzuregen. Das in axialer Richtung aus dem Kathodenrohr austretende Licht wird durch einen Quarz-Flußspat-Achromaten auf den Spalt des Spektralapparates so abgebildet, daß ein möglichst langes Stück des Spalten Licht aus dem ringförmigen Stoßraum erhält, während die glühenden Teile, Anode, Kathode und festes Metall abzublenden sind. Die hohe Temperatur von Anode und Kathode bringt trotzdem Einstrahlung von vielem kontinuierlichem Licht mit

sich, das aber im Ultravioletten nicht mehr stört. Trotz den hohen Stromstärken ist die Stromdichte der Entladung wegen der Länge des Raumes, in dem sie vor sich geht, sehr gering, so daß die emittierten Spektrallinien immer große Schärfe zeigen. Die Schichtdicke des leuchtenden Dampfes ist andererseits groß, infolgedessen besteht eine hohe Empfindlichkeit auf spektrale Emission auch geringer Intensität. Solange sich die Entladung auf dem horizontalen Ast der Charakteristik befindet, erhält man eine vollkommen deutliche Anregungsentwicklung der Bogenspektren bis zur ersten Ionisierungsgrenze, wenn man Aufnahmeserien mit stufenweise gesteigerter Spannung macht. Bei jeder Spannung erscheinen nur Linien, deren oberes Niveau gleich oder kleiner ist als diese Spannung. Im Mittel erscheint jede Linie um eine konstante Spannungsdifferenz ΔV zu früh. Diese Spannungsdifferenz ist sehr stark von der Temperatur abhängig und entspricht im wesentlichen der der elektrischen Anregung überlagerten Temperaturanregung. Außerdem gehen etwaige Kontaktpotentiale in die Differenz ΔV ein. Der Charakter der Maxwellverteilung bei der Zusatzanregung durch die Temperaturbewegung zeigt sich darin, daß starke Linien, die schon durch wenige schnelle Teilchen zu wirksamer Emission angeregt werden, ein größeres ΔV haben als schwache Linien. Wird die Ionisierungsgrenze überschritten und damit der horizontale Ast der Kurve verlassen, so tritt mit weiterem Anwachsen der Spannung eine Steigerung der Intensität sämtlicher Linien ein, während unterhalb dieses Punktes eine einmal vorhandene Linie in ihrer Intensität nicht mehr gesteigert wird. Infolgedessen muß man besonders bei schwachen Linien darauf achten, daß die als erstes Anregungspotential einer Linie zur Beobachtung kommende Spannung verzögert sein kann, indem bei niedrigerer Spannung das obere Niveau der Linie zwar schon erreicht sein kann, die Stromstärke aber noch nicht ausreicht, die Schwelle der photographischen Empfindlichkeit für diese Linie zu überschreiten. Erst das Anwachsen des Stromes mit weiterer Spannungssteigerung bringt dann die Linie heraus. Bei der hohen Gesamtintensität der Spektralemission des Ofens gerade oberhalb der Ionisierung kommt aber dieser Effekt nur für sehr schwache Linien in Betracht und hat praktisch keine Schwierigkeiten ergeben. Vor allen Dingen ist zu frühes Erscheinen einer Linie auch jetzt ausgeschlossen.

Kupfer

Die Anregungsverhältnisse in der neuen Anordnung wurden zunächst am Bogenspektrum des Kupfers, Cu I, untersucht.

Es hat ein gut bekanntes Termsystem, läßt sich gut verdampfen und anregen und bietet in seinem Termaufbau einige interessante Besonderheiten, die es als Beispiel für Anregungsversuche besonders geeignet erscheinen ließen.

Das Termsystem von Cu I ist besonders geklärt worden durch die Arbeiten von Shenstone¹⁾, dessen Resultate sich bis auf eine Reihe von Termen des zweiten Systems mit denen von Sommer²⁾ decken. Es ist dadurch interessant, daß außer dem alkaliähnlichen Spektrum, das durch Anlagerung und Anregung eines einzelnen Leuchtelektrons an das Ion Cu II, ($3d^{10}1S_0$) entsteht, ein zweites Termsystem auftritt, das zu den Zuständen ($3d^9 \cdot 4s$), 1D , 3D des Ions Cu II als Grenzen geht. Wichtig ist vor allem der tiefe Term ($3d^9 \cdot 4s^2$), 2D , dessen Niveaus nur 11202,6 und $13245,4 \text{ cm}^{-1}$ über dem Grundterm liegen und

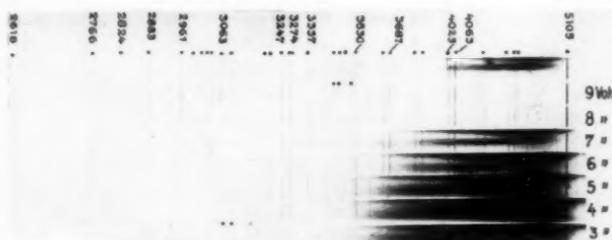


Fig. 4. Anregung von Cu I

metastabil sind. Er kombiniert mit vielen wichtigen Termen beider Systeme und kann daher für Anregungsprozesse eine wichtige Rolle spielen.

In Fig. 4 ist eine Aufnahmeserie des Kupferspektrums mit ganzen Voltstufen von 3—10 Volt reproduziert. Die Aufnahmen wurden mit einem Hilger'schen Quarzspektrographen von mittlerer Dispersion (E 315) gemacht. Jede einzelne Aufnahme erforderte eine Belichtungszeit von 15 Min. In Tab. 1 sind die Ergebnisse zusammengestellt. In der Spalte hinter der Wellenlänge in Å folgt für jede Linie der Intensitätsanstieg (geschätzt) mit anwachsender Spannung. Es folgt dann die Kombination in der Bezeichnung von Shenstone und die vom Grundzustand 1^1S_0 aus gerechnete Lage des oberen Terms in Volt, die also die aus dem Termsystem folgende Anregungsspannung der Linie

1) Vor allem: A. G. Shenstone, Phys. Rev. [2] 28. S. 449. 1926.
2) L. A. Sommer, Ztschr. f. Phys. 39. S. 711. 1926.

Tabelle 1
Kupfer

λ	I (Volt)										Kombination	Ob. Term in Volt	ΔV
	3	4	5	6	7	8	9	10					
5218,20	.	.	3	4	4	4	4	4	2	2P_2 — 3^2D_3	6,15	1,1	
5153,24	.	.	2	3	4	4	4	4	2	2P_1 — 3^2D_2	6,15	1,1	
5105,54	6	7	8	8	9	9	9	9	m	2D_3 — 2^2P_2	3,80	(0,8)	
4651,13	.	.	.	1	3	3	3	3	a	4F_5 — c^4D_4	7,71	1,7	
4530,79	.	.	4	5	5	5	5	5	2	2P_2 — 3^2S_1	6,51	1,5	
4480,37	.	.	3	4	4	4	4	4	2	2P_1 — 3^2S_1	6,51	1,5	
4275,11	.	.	.	1	3	3	3	3	a	4P_3 — c^4D_4	7,71	1,7	
4062,64	.	.	2	7	8	8	8	8	2	2P_2 — 4^2D_3	6,84	1,8	
4022,63	.	.	1	5	6	6	6	6	2	2P_1 — 4^2D_2	6,84	1,8	
3861,75	.	.	1	4	4	4	4	4	2	2P_2 — 4^2S_1	6,98	2,0	
3825,05	.	.	3	3	3	3	3	3	2	2P_1 — 4^2S_1	6,98	2,0	
3720,77	.	1	1	1	1	1	1	1	m	2D_2 — a^4P_2	4,95	1,0	
3687,5	.	.	1	5	5	5	5	5	2	2P_2 — 5^2D_3	7,16	2,1	
3654,3	.	.	1	4	4	4	4	4	2	2P_1 — 5^2D_2	7,16	2,1	
3602,03	.	.	2	2	2	2	2	2	a	4D_4 — d^4D_4	8,80	2,8	
3594,02	.	3	2	2	2	2	2	2	m	2D_3 — a^4P_2	4,82	0,8	
3530,38	1	5	6	5	5	5	5	5	m	2D_3 — a^4F_3	5,13	2,1	
3512,12	.	.	4	4	4	4	4	4	2	2P_2 — 6^2D_3	7,43	1,4	
3457,85	.	3	2	2	2	2	2	2	m	2D_3 — a^4P_2	4,95	1,0	
3440,51	.	1	3	3	3	3	3	3	m	2D_2 — a^4F_2	5,23	1,2	
3414,2	.	.	3	3	3	3	3	3	2	2P_2 — 7^2D_3	7,41	1,4	
3385,4	.	.	1	2	2	2	2	2	2	2P_2 — 7^2D_2	7,41	1,4	
3337,85	1	6	6	6	6	6	6	6	m	2D_3 — a^4F_4	5,08	2,0	
3307,95	.	.	.	1	2	2	2	2	a	4F_5 — d^4G_6	8,78	1,8	
3279,82	.	6	7	6	6	6	6	6	m	2D_2 — a^2F_2	5,38	1,4	
3273,96	2	6	7	8	8	8	8	8	1	2S_1 — 2^2P_1	3,76	(0,8)	
3247,54	3	7	8	9	9	9	9	9	1	2S_1 — 2^2P_2	3,80	(0,8)	
3208,23	.	3	5	4	4	4	4	4	m	2D_2 — a^4D_3	5,48	1,5	
3194,10	.	3	5	5	5	5	5	5	m	2D_2 — a^4D_2	5,51	1,5	
3156,63	.	.	1	1	2	2	2	2	m	2D_2 — a^4D_1	5,55	0,6	
3093,99	.	3	5	4	4	4	4	4	m	2D_3 — a^4D_4	5,38	1,4	
3073,80	.	2	3	3	3	3	3	3	m	2D_3 — a^2F_2	5,39	1,4	
3063,41	.	2	5	6	6	6	6	6	m	2D_2 — a^2P_2	5,67	1,7	
3036,10	.	2	5	5	5	5	5	5	m	2D_2 — a^2D_2	5,69	1,7	
3010,84	.	4	5	5	5	5	5	5	m	2D_3 — a^4D_3	5,48	1,5	
2997,36	.	.	3	2	2	2	2	2	m	2D_3 — a^2D_2	5,75	0,8	
2961,17	.	4	6	5	5	5	5	5	m	2D_3 — a^2F_4	5,55	1,6	
2882,93	.	1	4	4	4	4	4	4	m	2D_3 — a^2P_2	5,67	1,7	
2824,37	.	1	5	4	4	4	4	4	m	2D_3 — a^2D_3	5,75	1,8	
2766,37	.	1	5	5	5	5	5	5	m	2D_2 — 3^2P_2	6,10	2,1	
2618,37	.	1	6	6	6	6	6	6	m	2D_3 — 3^2P_2	6,10	2,1	
2492,15	.	3	2	1	1	1	1	1	1	2S_1 — a^4P_2	4,95	1,0	
2441,64	.	3	2	1	1	1	1	1	1	2S_1 — a^4P_1	5,06	1,1	
2392,63	.	.	1	2	2	2	2	2	m	2D_2 — d_2	6,80	1,8	
2293,84	.	.	1	1	1	1	1	1	m	2D_3 — e_2	6,78	1,8	

angibt. Die letzte Spalte enthält die Differenz zwischen dieser Anregungsspannung und der am Ofen angelegten Spannung,

bei der die Linie zum erstenmal auf der Platte sichtbar wird. Im Mittel beträgt hier ΔV 1,54 Volt. Die Abweichungen von diesem Wert liegen fast ausnahmslos innerhalb eines halben Volt; größere Genauigkeit ist bei 1-Voltstufen nicht zu erwarten. Die Anregungsversuche stellen also eine direkte Bestätigung der Termlage aller beobachteten Kupferbogenterme, wie sie aus der Shenstone-Sommerschen Analyse folgt, dar.

Von besonderem Interesse ist das Verhalten einiger Linien, die nach Überschreiten ihrer Anregungsspannung ein deutliches Anregungsmaximum zeigen.¹⁾ Es sind das die Linien 3594,02 ($m^2D_3-a^4P_3$), 3530,38 ($m^2D_2-a^4F_3$), 3457,85 ($m^2D_3-a^4P_2$), 3279,82 ($m^2D_2-a^2F_3$), 3208,23 ($m^2D_2-a^4D_3$), 3093,99 ($m^2D_3-a^4D_4$), 2997,36 ($m^2D_2-a^2D_3$), 2961,17 ($m^2D_3-a^2F_4$), 2824,37 ($m^2D_3-a^2D_3$), 2492,15 ($1^2S_1-a^4P_2$) und 2441,64 ($1^2S_1-a^4P_1$). Alle Linien, bei denen ein solches Anregungsmaximum deutlich ist, gehören mit ihrem oberen Term dem zweiten Termsystem des Kupfers an, keine der gewöhnlichen alkaliähnlichen Dublettlinien zeigt den Effekt. Ein besonders ausgesprochenes Maximum in der Intensitätsentwicklung zeigen die Linien 2441 und 2492, welche direkte Kombinationen mit dem Grundszustand sind und daher auch durch Einstrahlung angeregt werden können. Das Abfallen der Intensität bald nach Überschreiten der Anregungsspannung ist daher auffallend. (Vgl. das Buch von Franck u. Jordan, S. 173.)

Vergleicht man die voll entwickelte Emission des Kupferbogenspektrums im Ofen, also etwa bei 10 Volt, mit anderen Lichtquellen, so gleicht die Intensitätsverteilung am meisten der im gewöhnlichen Bogen. Auffallend ist im Vakuumofen die ungestörte Entwicklung der Serien bis zu hohen Seriengliedern.²⁾ Bei allen untersuchten Substanzen zeigt sich die Anregung im Ofen bei niedrigen Spannungen als günstig für die Entwicklung langer Serien. Eine Besonderheit der Ofenanregung, auf die bei Intensitätsvergleichen zu achten ist, besteht in der geringen Breite der Emissionslinien. Sie beruht auf den geringen Werten, die Druck, Feldstärke und Temperatur im Ofen annehmen und macht die Ofenlinien geeignet für Normalenmessungen (Schüler und Wolf, a. a. O.) und Feinstrukturuntersuchungen, besonders im Fall schwerer Atome (White und Ritschl).³⁾ Eine Folge der Linienschärfe ist, daß die Breite von Emissions- und

1) Vgl. die Arbeiten von W. Hanle u. Mitarbeitern, z. B. W. Hanle, Erg. d. ex. Natw. **10**, S. 291.

2) Vgl. W. Schaffernicht, Ztschr. f. Phys. **62**, S. 106. 1930.

3) H. E. White u. R. Ritschl, Phys. Rev. [2] **35**, S. 1146. 1930; R. Ritschl, Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. [3] **10**, S. 33. 1929.

Absorptionslinien nicht verschieden ist. Es treten daher keine Selbstumkehrerscheinungen auf, sondern die Linien, die in dem nach außen destillierenden Metalldampf absorbiert werden können, werden in ihrer Intensität auffallend geschwächt. Daher kommt es, daß die mit dem Grundterm 1^2S_1 kombinierenden Linien, besonders die Resonanzlinien 3247 und 3274 im Vergleich zu anderen Lichtquellen stark verminderte Intensität besitzen. Dies tritt z. B. beim Vergleich des Ofenspektrums mit einem Spektrum hervor, das man bei Anregung von Kupfer in einer Hohlkathode in Edelgasatmosphäre erhält. Diese Anregung bevorzugt außerdem mehr die Terme des zweiten Termsystems, während die höheren Serienglieder schwächer entwickelt sind. Die zum tiefen metastabilen Term m^2D gehenden Linien zeigen keine Schwächung durch Selbstabsorption im Ofen, im Gegen teil scheinen diese Linien hier bevorzugt angeregt zu werden. Es sind also nicht so viele im metastabilen Zustand m^2D angeregte Kupferatome in der Lichtquelle vorhanden, daß sie schon merklich zu absorbieren vermögen. Auch wurden keine Anregungsprozesse von diesem Zustand aus gefunden, wie sie sich in einem um 1,4 bzw. 1,6 Volt zu frühen Auftreten solcher Linien hätte zu erkennen geben müssen. Da die Temperaturanregung ausreicht, immer eine beträchtliche Anzahl solcher metastabiler Atome zu bilden, muß man annehmen, daß sie von den auch nach gutem Ausglühen von den Kohleteilen des Ofens abgegebenen Gasen, die hauptsächlich aus C-N- und C-H-Verbindungen bestehen, und an den Wänden schnell wieder zerstört werden.

Die verunreinigenden Moleküle haben Anregungspotentiale, die meist über 10 Volt liegen. Infolgedessen treten Verunreinigungen dieser Art bei Aufnahmen mit geringerer Spannung überhaupt nicht spektral in Erscheinung. Auf diese Weise ist es möglich, im Ofen trotz nie ganz sauberen Bedingungen so außerordentlich reine Metallspektren mit reicher Serienentfaltung zu erzeugen.

Gold

Dem Bogenspektrum des Kupfers analog gebaut ist das Bogenspektrum von Gold, Au I. Sein Termsystem ist bekannt durch die Arbeiten von Mc Lennan und Mitarbeitern¹⁾ sowie durch Zeeman-Effektuntersuchungen von Symons und Daley.²⁾ Auch

1) Vor allem: I. C. Mc Lennan u. A. B. Mc Lay, Proceed. Roy. Soc., London A. 134, S. 35. 1931.

2) A. S. M. Symons u. J. Daley, Proceed. Phys. Soc., London 41, S. 431. 1929.

bei Gold tritt neben dem alkaliähnlichen Dublettspektrum ein zweites Termsystem auf, das auf der Elektronenkonfiguration $5d^9 6s$ des Ions basiert und aus Quartett- und Doublettermen besteht. Der tiefste Term dieses Systems ist, wie bei Kupfer, ein metastabiler Term ($5d^9 6s^2$) 2D , der Endterm für wichtige Kombinationen mit Termen beider Systeme ist. Die in der Einleitung besprochenen Eigenschaften des Goldes, geringe Elektronenemission und leichte Verdampfbarkeit, machten eine Durchführung der Anregungsversuche nur für die stärksten ultravioletten Linien möglich, wenn nicht allzuviel Gold (es wurde äußerst reines Material benutzt) für jede Aufnahme verbraucht werden sollte. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 dargestellt, in derselben Weise wie bei Kupfer. Die Termwerte wurden aus der Arbeit von Symons und Daley entnommen und in Volt auf den Grundterm 1^2S_1 bezogen. Um den Vergleich mit dem Kupferspektrum zu vereinfachen, wurden die Termbezeichnungen in derselben Weise gewählt, wie sie Shenstone für Kupfer eingeführt hat. Die Terme des gewöhnlichen Dublettspetrums ($d^{10}ns$, $d^{10}np$, $d^{10}nd$) sind mit Laufzahlen versehen, beginnend mit 1 für den Grund-S-Term. Der Term (d^9s^2) 2D ist mit dem Buchstaben m gekennzeichnet, während die mit a bezeichneten Terme der Konfiguration d^9sp angehören.

Tabelle 2
Gold

	I (Volt)								Kombination	Ob. Term in Volt	ΔV
	3	4	5	6	7	8					
3355,18	1	3	$m^2D_2 - a^2P_2$		6,32	+ 0,7	
3320,14	2	$2^2P_1 - 4^2D_2$		8,33	- 0,3	
3308,31	1	2	$m^2D_2 - a^2D_3$		6,37	+ 0,6	
3194,73	1	$a^4F_4 - c$		9,48	- 1,5	
3146,37	1	3				
3122,78	1	4	4	4	4	5	$m^2D_3 - 2^2P_2$		5,07	- 2,1	
3029,22	1	3	2	2	2	2	$m^2D_3 - a$		5,20	- 2,2	
2883,46	.	.	.	2	3		$m^2D_2 - a^4D_2$		6,82	+ 0,2	
2748,26	.	2	1	1	1	2	$m^2D_3 - a^4F_4$		5,62	- 1,6	
2700,90	.	2	1	1	2	3	$m^2D_3 - a^4F_3$		5,68	- 1,7	
2688,72	.	.	.	1	1		$m^2D_2 - a^2F_3$		7,23	- 0,2	
2675,95	.	1	2	3	3	4	$1^2S_1 - 2^2P_1$		4,61	- 0,6	
2641,49	.	2	1	1	2	3	$m^2D_3 - a^4P_2$		5,80	- 1,8	
2590,05	.	.	.	2	3		$m^2D_2 - 3^2P_1$		7,40	- 0,4	
2544,20	.	.	.	2	3		$m^2D_2 - 3^2P_2$		7,48	- 0,5	
2427,98	.	1	1	2	3	3	$1^2S_1 - 2^2P_2$		5,07	- 1,1	
2387,75	.	.	.	1	3	4	$m^2D_3 - a^4D_4$		6,30	- 0,3	
2376,24	.	.	.	1	2	3	$m^2D_3 - a^2P_2$		6,32	- 0,3	
2364,57	1	$m^2D_2 - b$		7,86	+ 0,1	
2352,65	.	.	.	1	2	3	$m^2D_3 - a^2D_3$		6,37	- 0,3	

a, *b* und *c* allein sind die von Symons und Daley so bezeichneten Terme. — Entsprechend der geringen Temperatur, bei der gearbeitet wurde, ist ΔV im Mittel nur 0,5 Volt; schwache Linien erscheinen sogar vereinzelt mit positivem ΔV . Der Gang des ersten Auftretens der Linien mit der angelegten Spannung, wie er aus der Tabelle ersichtlich ist, gibt also eine Bestätigung der McLennanschen Termordnung des Goldspektrums, soweit sie hier beobachtet werden konnte. — Auch bei der stufenweise durchgeföhrten Anregung der Goldlinien wurden Linien gefunden, die ein Anregungsmaximum beim Überschreiten der Anregungsspannung zeigen. Es sind das die Linien 3029,22 ($m^2D_3 - a$), 2748,26 ($m^2D_3 - a^4F_4$), 2700,90 ($m^2D_3 - a^4F_3$), 2641,49 ($m^2D_3 - a^4P_2$). Auch hier sind es nur Linien, deren oberer Term nicht zum gewöhnlichen Dublettssystem gehört; denn der Term *a*, den McLennan als a^2F_4 deutet, gehört sicher nicht zum einfachen Dublettssystem. — Die Selbstabsorption der Resonanzlinien wirkt sich bei der geringen Gesamtintensität so stark aus, daß die Resonanzlinien auf manchen Platten bei kleinen Spannungen vollständig fehlen und erst bei größerer Sättigung des Stromes beobachtet werden konnten. — Wie bei Kupfer macht sich der metastabile Term m^2D in den Anregungsprozessen nicht bemerkbar. Es wurde versucht, metastabile Goldatome durch Zusatz von einigen Zentimetern Heliumdruck anzureichern, doch war kein Einfluß auf die Entwicklung des Spektrums zu bemerken. Auch ein verbotener Übergang von dem Term m^2D_2 , der bei Gold ins sichtbare Gebiet fallen würde (4664,2 AE) wurde weder mit noch ohne Heliumzusatz beobachtet. Für die Ausbildung langlebiger metastabiler Atome ist die Ofenentladung mit den geringen Weglängen bis zu Zusammenstoßen mit der heißen Wand und den immer zahlreich vorhandenen molekularen Verunreinigungen also nicht günstig. Dagegen bewirkt der Zusatz von Edelgas, daß das Metall langsamer abdestilliert und man mit einer Beschickung bedeutend länger auskommt.

Beryllium

Durch die Arbeiten von Paschen^{1), 3)} und Kruger²⁾ ist neuerdings das Spektrum des Berylliums, Be I, interessant geworden, das hier als Beispiel eines Zwei-Elektronenspektrums

1) F. Paschen, Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. **32**. S. 3. 1930.

2) F. Paschen u. P. G. Kruger, Ann. d. Phys. [5] **8**. S. 1005. 1931.

Vgl. auch R. Paton u. G. Rassweiler, Phys. Rev. [2] **33**. S. 16. 1929.

3) F. Paschen, Ann. d. Phys. [5] **12**. S. 509. 1932.

untersucht worden ist. Die hohe Verdampfungstemperatur machte das Arbeiten mit besonders hohen Temperaturen erforderlich, und es ist interessant, daß die Anregungsversuche dadurch nicht an Deutlichkeit der Ergebnisse verlieren. Die hohe Temperatur hat zwar zur Folge, daß die Sättigung der Stromstärke viel später einsetzt, nicht vor Erreichung der Ionisierungsspannung. Infolgedessen steigt die Intensität aller Linien über einen weiten Spannungsbereich dauernd an. Diese Tatsache beeinflußt aber die zur Beobachtung kommende Anregungsspannung nur insoweit, als die Differenz ΔD stärker von der Intensität abhängig wird.

Durch die Paschenschen Arbeiten ist neben dem einfachen Singulett-Triplettsystem, in dem das eine Valenzelektron dauernd in der $2s$ -Bahn bleibt, ein weiteres System von Singulett- und Triplettermen entdeckt worden, bei denen das eine Elektron in den $2p$ -Zustand gehoben ist. Die dadurch entstehende Erweiterung basiert auf dem metastabilen Term $2s\ 2p\ ^3P$. — Die Resultate der stufenweise in Schritten von halben Volt durchgeföhrten Anregungsversuche zeigt in der beschriebenen Weise Tab. 3. Die Termbezeichnung, die der Arbeit von Paschen und Kruger entnommen ist, ist so geschrieben, daß die Terme des einfachen Spektrums, bei denen das eine Elektron im $2s$ -Zustand bleibt, nur mit der Hauptquantenzahl des angeregten Elektrons versehen sind, während die Terme des erweiterten Spektrums, bei denen das eine Elektron in der $2p$ -Bahn läuft, die Bahmbezeichnung des zweiten angeregten Elektrons ($2p, 3s, 3d$ usw.) erhalten. Es folgt wieder die Anregung des oberen Terms jeder Linie in Volt, bezogen auf den Grundzustand ($2s^2\ ^1S$), und die Differenz ΔV . Diese beträgt, entsprechend der benutzten Temperatur, im Mittel 4,1 Volt. Größere Abweichungen von diesem Wert zeigen nur die Liniengruppen bei 3866, diese liegt schon in dem wegen der hohen Temperatur starken Kontinuum und ist daher bei kleineren Spannungen noch nicht sichtbar; ferner erscheinen die Gruppen bei 3110, 3019 und 2898 auffallend früh. Sie gehören alle mit ihrem oberen Term zum erweiterten System, und man könnte daher hier an eine Anregung vom metastabilen Term ($2s\ 2p\ ^3P$) aus denken. Die sehr deutliche Linie 3455,20 und die Gruppe bei 2986 zeigen aber kein anomal frühes Erscheinen und auch bei der Gruppe 2650 ist ein solches nicht wahrscheinlich, obwohl keine Aufnahme unter 3 Volt gemacht worden ist. Eine Beeinflussung der Anregung durch den tiefen metastabilen Term läßt sich also auch bei Beryllium nicht mit Sicherheit nachweisen. — Es wurde auch versucht, den Übergang ($2s^2\ ^1S$) —

Tabelle 3
Beryllium

	I (Volt)										Kombination	Oberer Term in Volt	ΔV			
	3	3½	4	4½	5	5½	6	6½	7	7½	8	8½	9			
4572,69	.	.	2	2	3	3	4	4	5	5	5	5	5	$2^1P - 3^1D$	7,95	3,5
4407,91	.	.	2	3	3	3	4	5	5	5	5	5	5	$2^1P - 4^1S$	8,05	3,5
3866,03	3865,14	1	1	2	$2p^3P - 3s^3P$		10,55	2,5	
3813,40		.	.	2	3	4	4	5	5	6	6	7	7	$2^1P - 4^1D$	8,49	4,0
3736,28	.	.	1	2	3	4	4	5	5	5	5	5	5	$2^1P - 5^1S$	8,54	4,0
3515,54	.	.	1	3	4	5	5	5	5	6	6	6	6	$2^1P - 5^1D$	8,76	4,3
3476,61	.	.	1	3	4	4	4	4	5	5	5	5	5	$2^1P - 6^1S$	8,80	4,3
3455,20	.	.	1	1	2	3	3	3	4	4	4	4	4	$2^1P - 2^2P^1D$	8,82	3,8
3367,64	.	.	1	1	2	2	3	3	3	4	4	4	4	$2^1P - 6^1D$	8,92	3,9
3345,44	.	.	1	1	2	2	3	3	3	4	4	4	4	$2^1P - 7^1S$	8,93	3,9
3321,347	3321,013	2	5	6	7	8	9	9	9	9	9	9	9	$2^3P - 3^3S$	6,43	($\geq 3,4$)
3282,92		.	1	1	2	3	4	4	4	5	5	5	5	$2^1P - 7^1D$	9,02	4,5
3268,99	.	.	.	1	1	2	2	3	3	3	3	3	3	$2^1P - 8^1S$	9,04	3,5
3229,62	.	.	.	1	2	3	3	3	3	4	4	4	4	$2^1P - 8^1D$	9,08	4,1
3193,79	.	.	1	1	2	2	3	3	3	3	4	4	4	$2^1P - 9^1D$	9,12	4,1
3168,45	.	.	1	1	2	2	2	3	3	3	3	3	3	$2^1P - 10^1D$	9,14	4,1
3110,95	3110,83	0	0	1	1	1	2	$3^3D - 3^3D$		11,62	5,1	
3019,60		0	1	1	1	1	2	$3^3P - 3^3P$		11,09	5,1	
3019,34	0	1	1	1	1	2	$(3^3D - 3^3D)$		(11,73)	(5,8)	
2986,62	2986,09	0	1	1	1	1	2	$3^3S - 3^3S$		10,55	4,1	
2898,27		0	0	1	1	1	2	$2p^3P - 3d^3D$		11,62	5,6	
2898,19	0	1	1	1	2	2	$2^1P - 2^2P^1S$		9,76	3,8	
2738,09	0	1	1	1	2	2	$2^3P - 2^3P$		7,37	4,4	
2650,779	1	2	6	7	7	8	8	9	9	9	9	9	9	$2^3P - 2^3P$	7,37	4,4
2650,470	.	1	5	7	7	8	8	8	8	8	8	8	8	$2^3P - 3^3D$	7,67	4,2
2494,735	.	2	3	4	4	5	5	6	6	6	6	6	6	$2^3P - 4^3S$	7,97	4,0
2350,826	.	2	3	4	4	5	5	6	6	6	6	6	6	$2^1S - 2^1P$	5,25	($> 2,3$)
2348,612	3	5	7	9	9	10	10	10	10	10	10	10	10			

$(2s\ 2p)\ ^3P$, der nach Paschens neuer Bestimmung der Seriengrenze bei 4548,29 AE liegen muß, im Ofen zu finden. Es wurde aber weder durch reine Temperaturanregung, die zur Erzeugung der Linie genügen sollte, noch durch Anlegen gerade der notwendigen Spannung (2,7 Volt), noch bei einer höheren Spannung eine Spur der Linien gefunden. Auch bei Edelgaszirkulation im Ofen gelang es nicht, die Interkombinationslinie von Beryllium zu finden.

Die gemessenen Anregungsspannungen bestätigen die Lage der Terme in der Analyse von Paschen und Paton und

Rassweiler. Die noch offene Frage, ob die Gruppe bei 3019 dem Übergang $(2s\ 3p)\ ^3P - (2p\ 3p)\ ^3P$ zuzuordnen ist, oder ob man sie als $(2s\ 3d)\ ^3D - (2p\ 3d)\ ^3P$ auffassen soll, müßte durch Vergleich der Anregungsspannung dieser Gruppe mit den von $(2p\ 3d)\ ^3D$ ausgehenden Gruppen 3110 und 2898 entschieden werden können. Im ersten Falle müßte die Anregungsspannung von 3019 0,53 Volt kleiner, im zweiten Falle 0,11 Volt größer sein als die der beiden genannten Gruppen. Die in Frage kommenden Unterschiede liegen noch innerhalb der bei der allmählichen Entwicklung dieser Gruppen gerade erreichbaren Genauigkeit; die im Vergleich zu den beiden anderen Gruppen stärkere Entwicklung von 3019 bei 6 und 6,5 Volt scheint aber mehr zugunsten der älteren Deutung dieser Gruppe zu sprechen. Im anderen Falle würde das ΔV dieser Gruppe mit 5,8 einen sonst nicht vorkommenden Extremwert annehmen. Wenn bei der Anregung dieser Gruppen der metastabile 3P -Term eine Rolle spielt, ist die Genauigkeit des Vergleiches natürlich noch fraglicher. — Anregungsmaxima wurden im Berylliumspektrum in keinem Falle gefunden. Die hohe Temperatur und die dadurch bedingte Intensitätssteigerung aller Linien bei wachsender Spannung würde die Ausbildung solcher Maxima, wenn sie vorhanden wären, verdecken.

In der Arbeit von Paschen¹⁾) wurde bereits die besonders weitgehende Entwicklung der Singulettserien $2\ ^1P - n\ ^1S$ und $2\ ^1P - n\ ^1D$ in der Ofenentladung bemerkt und daraus die Seriengrenze genauer bestimmt. Ein Vergleich der Intensitätsverteilung des voll entwickelten Ofenspektrums mit anderen Lichtquellen zeigt wieder Bevorzugung des einfachen Spektrums bis zu hohen Seriengliedern im Ofen; die Terme des erweiterten Spektrums erscheinen im Ofen im Vergleich zur Hohlkathode, wo sie nach Paschen fehlen, verstärkt, im Vergleich zur Bogenentladung in Edelgas aber geschwächt, wie aus den Intensitätsangaben in der Arbeit von Paschen und Kruger hervorgeht.

Aluminium

Angeregt durch die Arbeiten von Paschen über das Bogenpektrum des Aluminiums¹⁾), die zu einer weitgehenden Klärung dieses wichtigen Spektrums geführt haben, wurde schließlich das Spektrum Al I im Ofen auf seine Anregungsspannungen untersucht. Es ist als Beispiel eines 3-Elektronenspektrums genommen. Als solches besitzt es ein lange bekanntes Dublett-

1) F. Paschen, Ann. d. Phys. [5] 12. S. 509. 1932.

spektrum, bei dem zwei der Valenzelektronen in äquivalenten *s*-Bahnen laufen. Der tiefste Term dieses Systems und zugleich des ganzen Spektrums ist $(3s^2 3p)^2P$. Daneben hat die Paschensche Analyse ein erweitertes Termsystem ergeben, bei dem von den beiden *s*-Elektronen des gewöhnlichen Spektrums eins in eine *3p*-Bahn gehoben ist. (Grenze: $3s 3p^1 3P$ des Ions.) Anregung des dritten Elektrons in die Bahnen *3p*, *3d*, *4s*, *4d*, *5s*, *5d* und *6s* führt dann zu einer Reihe von Dublett- und Quartett-*P*-, *D*- und *F*-Terminen, die wichtige Liniengruppen besonders im Ultravioletten liefern. Der tiefste Term des erweiterten Spektrums ist $(3s 3p^2)^4P$, der mit dem Grundterm stark kombiniert und daher nicht metastabil ist. Anregungsanomalien sind daher von vornherein nicht zu erwarten.

Die Entwicklung des Aluminiumspektrums im Ofen läßt sich gut durchführen. Der Dampfdruck ist bei mittleren Ofentemperaturen hinreichend und die Elektronenemission groß genug, um Aufnahmen am mittleren Hilgerschen Quarzspektrographen in 10 Minuten zu erhalten. Das Aluminium hält sich infolge von Carbidbildung über eine Stunde im Kathodenrohr. — Die Ergebnisse der Anregungsversuche zeigt Tab. 4. Die Wellenlängen und Termbezeichnungen sind der Arbeit von Paschen entnommen. Die Anregungsspannung ist wieder aus der Termgröße auf den Grundzustand bezogen berechnet worden. Multipletts sind immer zusammen aufgeführt, da keine der Aufspaltungen sich über mehr als $1/5$ Volt erstreckt.

Alle aus der Paschenschen Analyse hergeleiteten Anregungsspannungen konnten bestätigt werden, wie sich aus der Tabelle ergibt. ΔV ist im Mittel 2,0 Volt. Die Schwankungen um diesen Wert sind entsprechend der Temperatur, die zwischen der bei Kupfer und der bei Beryllium benutzten lag, und Spannungsstufen von 1 Volt kaum größer, als man erwartet. Für die Beobachtung etwaiger Anregungsmaxima ist die Temperatur zu hoch.

Für die Analyse des Spektrums und die Methodik der Ofenanregung wichtig ist das Auftreten der Liniengruppe 3066,16 bis 3050,07. Sie erscheint auf meinen Aufnahmen erst bei 4 Volt schwach, während das Dublett bei 3092,84—3082,16 schon bei 1 Volt schwach angedeutet ist. Die Analyse zeigt eine Anregungsspannung einmal von 7,63, im anderen Falle von 4,00 Volt.

Damit steht im Widerspruch die Angabe von Paton und Lansing.¹⁾ Diese Verfasser beobachteten bei reiner Temperatur-

1) Paton u. Lansing, Phys. Rev. [2] 33. S. 1099. 1929.

Tabelle 4
Aluminium

	I (Volt)										Kombination	Ob. Term in Volt	ΔV
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
3961,53	4	5	6	7	8	9	10	10	10	10	3^2P-4^2S	3,12	(> 2,1)
3944,02	4	5	6	7	8	9	10	10	10	10	5^2D-3d^2D	8,35	1,4
3935,77	3	4	4	4	4	4^2D-3d^2D	8,35	1,4
3931,97	3	6	6	6	6	3^2P-3p^4P	3,60	1,6
3482,58	3	6	6	6	6	3^2D-5s^2P	9,02	2,0
3479,27	1	1	2	2	2	4^2D-4d^2P	9,46	2,5
3458,23	.	0	3	4	5	5	6	6	6	6	8^2D-6s^2P	9,72	2,7
3439,35	.	0	1	5	8	9	10	10	10	10	$3p^4P-4s^4P$	7,63	3,6
3251,60	1	1	2	2	2	6^2D-6s^2P	9,72	2,7
3241,59	1	1	1	1	1	3^2D-3d^2D	4,00	3,0
3092,84	0	1	5	8	9	10	10	10	10	10	6^2D-4d^2P	9,46	2,5
3082,26	1	3	3	3	3	5^2D-4d^2P	9,46	2,5
3089,82	1	3	3	3	3	5^2D-3d^2D	8,35	1,4
3087,02	1	1	1	1	1	4^2D-3d^2D	8,35	1,4
3065,12	1	1	1	1	1	3^2P-4^2S	3,12	(> 2,1)
3066,16	.	.	2	5	7	8	8	8	8	8	3^2D-4d^2P	9,46	2,5
3050,07	.	.	1	1	2	2	2	2	2	2	3^2D-3d^2D	4,00	3,0
3042,92	.	.	1	1	2	3	3	3	3	3	3^2P-4^2S	3,12	(> 2,1)
3025,86	.	.	1	1	2	3	3	3	3	3	3^2D-4d^2P	9,46	2,5
2996,29	1	3	3	3	3	3	3^2D-3d^2D	4,00	3,0
2915,66	2	3	4	4	4	4	3^2D-4d^2P	9,46	2,5
2913,28	2	3	4	4	4	4	3^2D-3d^2D	4,00	3,0
2902,25	2	3	4	4	4	4	3^2D-4d^2P	9,46	2,5
2894,20	2	3	4	4	4	4	3^2D-3d^2D	4,00	3,0
2871,57	1	1	1	1	1	3^2D-4d^2P	9,46	2,5
2868,92	1	1	1	1	1	3^2D-3d^2D	4,00	3,0
2840,11	1	4	6	7	7	7	3^2D-4d^2P	9,46	2,5
2837,15	1	4	6	7	7	7	3^2D-3d^2D	4,00	3,0
2777,63	0	1	1	1	1	1	3^2D-4d^2P	9,46	2,5
2775,19	0	1	1	1	1	1	3^2D-4d^2P	9,46	2,5
2748,07	1	3	5	5	5	5	3^2D-4d^2P	9,46	2,5
2740,99	1	3	5	5	5	5	3^2D-4d^2P	9,46	2,5
2660,39	.	1	6	8	9	10	10	10	10	10	3^2P-5^2S	4,66	1,7
2652,48	.	1	6	8	9	10	10	10	10	10	3^2D-4d^2P	9,46	2,5
2661,72	1	3	4	4	4	4	3^2D-4d^2P	9,46	2,5
2647,49	1	3	4	4	4	4	3^2D-4d^2P	9,46	2,5
2659,33	3	5	6	6	6	6	3^2D-4d^2P	9,46	2,5
2657,39	3	5	6	6	6	6	3^2D-4d^2P	9,46	2,5
2636,32	1	3	3	3	3	3	3^2D-4d^2P	9,46	2,5
2633,95	1	3	3	3	3	3	3^2D-4d^2P	9,46	2,5
2575,39	.	0	3	8	9	10	10	10	10	10	3^2P-4^2D	4,80	1,8
2567,98	.	0	3	8	9	10	10	10	10	10	3^2P-4^2D	4,80	1,8
2519,21	3	5	5	5	5	5	3^2D-4d^2P	9,46	2,5
2513,32	3	5	5	5	5	5	3^2D-4d^2P	9,46	2,5
2425,05	1	3	4	4	4	4	3^2D-4d^2P	9,46	2,5
2423,05	1	3	4	4	4	4	3^2D-4d^2P	9,46	2,5
2374,38	4	6	6	6	6	6	$3p^4P-3d^4D$	8,80	1,8
2367,60	4	6	6	6	6	6	$3p^4P-3d^4D$	8,80	1,8

Tabelle 4 (Fortsetzung)
Aluminium

	I (Volt)										Kombination	Ob. Term in Volt	ΔV
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
2378,37	.	.	0	2	4	8	8	8	8	8	$3^2P - 6^2S$	5,18	1,2
2372,04			
2373,35	.	.	1	3	6	10	10	10	10	10	$3^2P - 5^2D$	5,20	1,2
—2367,05			
2321,57	1	3	4	4	$3p^4P - 3d^4P$	8,90	1,9
—2311,03			
2269,22	1	2	4	4	4	$3^2P - 6^2D$	5,45	0,5
—2263,46			
2263,73	1	2	4	4	4	$3^2P - 7^2S$	5,47	0,5
2257,999			
2267,53	1	2	2	2	$3^2D - 4d^2P$	9,46	2,5
2265,98			

anregung im Kingschen Ofen die Linien 3057 und 3050 dieser Gruppe bei der gleichen Temperatur wie die ersten Glieder der Nebenserie. Sie nehmen daher als Deutung einen Übergang zum Grundterm 3^2P an, der obere Term, den sie als $(3s\ 3p^2)^2D$ auffassen, bekommt dann den Wert +15468 und +15504. Die Beobachtung am Kingschen Ofen führt daher zu einer fehlerhaften Annahme über die Lage der Ausgangsniveaus dieser Linien. (Da die Verfasser die Nebenserienglieder in Absorption erhalten, hätten sie diese Linien, die sie mit vergleichbarer Intensität in Emission beobachteten, nach ihrer Deutung ebenfalls in Absorption finden müssen.)

Das hier angegebene Verfahren des in das stromführende Heizrohr eingeschalteten Schutzrohres bietet gegen solche Fehlerquellen der Kingschen Methode, die teils auf der schon von Hemsalech¹⁾ in Betracht gezogenen Beschleunigung von Elektronen durch den Potentialabfall über dem Heizrohr beruhen, teils in der Methode der Anregungssteigerung durch Temperaturerhöhung begründet sind, völlige Sicherheit. Die Steigerung einer angelegten elektrischen Spannung bei konstant gehaltener Temperatur bewirkt eine wesentlich klarere Anregungsentwicklung von Spektren als die Kingsche Temperaturklassifizierung, wie die angeführten Beispiele zeigen. In gewissen Fällen ist die Ofenanregung bei kleinen Spannungen außerdem geeignet, Liniengruppen von Atomen besonders lichtstark anzuregen, wie gerade im Fall des Aluminiums die

1) G. A. Hemsalech, a. a. O.

Arbeit von Paschen gezeigt hat. Die erreichbare Genauigkeit für die Unterscheidung oder Festlegung von Atomtermen läßt sich durch Verkleinerung der Anregungsstufen wahrscheinlich noch vervollkommen. Endlich sei noch auf die Möglichkeit hingewiesen, auch Elektronenterme von Molekülen durch Elektronenstoß im Ofen stufenweise anzuregen, die sich anderen Methoden entziehen. Versuche, die an den im Ofen auftretenden verunreinigenden Molekülen gemacht wurden, ergaben ebenfalls Bestätigung der Anregungsspannungen, soweit sie aus den handenspektroskopischen Analysen bekannt sind.

Hrn. Präsident Paschen möchte ich für viele Anregungen und Ratschläge meinen besten Dank aussprechen.

(Eingegangen 10. Januar 1932)

Über die elektrischen Eigenschwingungen stabförmiger Leiter

Von Karl F. Lindman

(Mit 1 Figur)

1. Zwischen der Wellenlänge λ_1 der elektrischen Grundschwingung eines stabförmigen Leiters und der geometrischen Länge l desselben besteht bekanntlich die Beziehung $\lambda_1 = 2l(1 + \epsilon_1)$, wo ϵ_1 eine von dem Verhältnis der Länge l zu dem Querschnittsradius q des Leiters abhängige kleine positive Zahl ist, für welche voneinander wesentlich abweichende Ausdrücke theoretisch abgeleitet worden sind; und zwar ist nach Abraham¹⁾ $\epsilon_1 = \frac{1.4}{\Omega^2}$, wo $\Omega = 2 \lognat \frac{l}{q}$ ist, nach Oseen²⁾ $\epsilon_1 = \frac{0.4514}{\Omega^2 + 2 \lognat 2}$ und nach Hallén³⁾ $\epsilon_1 = \frac{0.4514}{\Omega^2} + \frac{3.31}{\Omega^4}$. Während die Formeln von Oseen und Hallén sich auf zylindrische Leiter (mit ebenen Endflächen) beziehen, setzt die Abrahamsche Formel voraus, daß der stabförmige Leiter als ein langgestrecktes Rotationsellipsoid betrachtet werden kann.

Indem er sich auf gewisse Messungsergebnisse von Englund⁴⁾ und mir⁵⁾ beruft, sagt Hallén, daß es experimentell festgestellt sei, daß das Abrahamsche Korrektionsglied zu klein ist. Was meine von ihm angeführten Messungen betrifft, ist es ihm aber entgangen, daß ich schon in einer früheren Arbeit⁶⁾ die beobachteten Abweichungen von den nach der Abrahamschen Formel berechneten Werten auf eine Einwirkung der dünnen Drähte, welche das Thermoelement in der Mitte der untersuchten Sekundärleiter bildeten, und des das Thermoelement umschließenden Ebonitkörpers zurückgeführt hatte. Die von Englund mit Lecherdrähten im Freien ausgeführten

1) M. Abraham, Wied. Ann. **66**, S. 435. 1898.

2) C. W. Oseen, Arkiv. f. Matem., Astr. o. Fysik **9**, Nr. 30, S. II. 1914. Vgl. auch die unten erwähnte Abh. von Hallén, S. 21.

3) G. Hallén, Uppsala Univ. Årsskr. 1930, Matem. o. Naturv. Nr. I.

4) C. R. Englund, Bell. Syst. Techn. Journ. **7**, S. 413. 1928.

5) K. F. Lindman, Övers. af Finska Vet. Soc. Förh. **LII**, 1909—1910, A. Nr. 10, S. 16.

6) K. F. Lindman, Ebenda **LI**, 1908—1909, A. Nr. 15, S. 27.

Wellenlängenmessungen bezogen sich auf lange Metallröhren, welche als Resonatoren benutzt wurden. Wegen der bei seinen Versuchen vorkommenden Störungen, die sich als starke Verzerrungen einer von ihm wiedergegebenen Resonanzkurve äußerten und von ihm nicht näher untersucht wurden, und aus anderen Ursachen kann, so scheint es mir, die Übereinstimmung der von Englund erhaltenen Messungsergebnisse mit den nach der Hallénschen Formel berechneten Werten zufällig sein.

Ich habe jetzt meine früheren Messungsergebnisse bezüglich der Eigenschwingungen (auch der Oberschwingungen) stabförmiger Leiter von konstantem Querschnitt näher geprüft und sie durch neue Messungen ergänzt. Hierüber sowie auch über meine Messungsergebnisse hinsichtlich der Eigenschwingungen linearer Thermoresonatoren und stabförmiger, eine Funkenstrecke enthaltender Oszillatoren wird im folgenden berichtet.

2. Zur Bestimmung der Eigenwellenlänge eines linearen Leiters habe ich in früheren Arbeiten eine Methode wiederholt benutzt, nach welcher die im Leiter durch primäre Wellen erregten Sekundärschwingungen durch Resonanzversuche mit einem als Meßdetektor dienenden und der direkten Einwirkung der primären Wellen entzogenen Thermoresonator untersucht werden. Die Zuverlässigkeit dieser Methode habe ich auf verschiedene Weise geprüft.¹⁾ In der zuletzt zitierten Arbeit wurde zuerst die Wellenlänge der Grundschwingung von etwa 24 cm langen und 0,7—1,2 mm dicken geradlinigen Kupferdrähten nach der erwähnten Methode bestimmt. Die erhaltenen Werte von $\frac{1}{2} \lambda_1$ waren stets ein wenig größer als die Länge der Leiter und sogar um einige Millimeter größer als die nach der Abrahamschen Formel berechneten Werte. Nachdem ich durch spätere Versuche²⁾ den Einfluß eines einen Leiter an irgendeiner Stelle umschließenden dielektrischen Körpers eingehend untersucht habe, bin ich durch eine sorgfältige Prüfung der erwähnten Messungen zu dem Schluß gekommen, daß die beobachteten Abweichungen von der Abrahamschen Formel nicht größer sind, als daß sie lediglich dem Einflusse des zur Befestigung des Sekundärleiters benutzten und ihn an einer oder (in einigen Fällen) an zwei Stellen umschließenden Siegellackes zugeschrieben werden können. Bei den entsprechenden Versuchen mit 24 cm langen und nur 0,02 mm dicken Sekundär-

1) K. F. Lindman, Ann. d. Phys. **40**, S. 1007—1010. 1913.

2) K. F. Lindman, Acta Acad. Aboensis, Math. et Phys. **5**, Nr. 6. S. 40—45. 1929.

leitern aus bzw. Platin, Konstantan und Eisen waren die Drähte in der Nähe ihrer Enden an dem scharfen Rande je eines sehr dünnen, an einer Glaskugel angebrachten Siegellackscheibchens befestigt, weshalb der Einfluß dieser Befestigung auf die Eigenperiode der Drähte nur sehr gering sein konnte. Die an den dünnen Platin- und Konstantandrähten beobachteten Vergrößerungen von $\frac{1}{2} \lambda_1$ (0,4 bzw. 0,7 cm) stimmen, wie ich jetzt finde, sogar quantitativ mit denjenigen Werten überein, die sich aus der von Sommerfeld¹⁾ berechneten Geschwindigkeitsabnahme der längs dünnen Drähten fortschreitenden elektrischen Schwingungen ergeben.

In derselben Arbeit wurde auch die Länge der von einem geradlinigen Sekundärleiter ausgesandten elektrischen Luftwellen durch Interferenzversuche (stehende Luftwellen) objektiv, d. h. mit einem sehr stark gedämpften Meßdetektor, gemessen. Auch diese Versuche zeigen, wenn man alle auf sie einwirkenden Nebenumstände berücksichtigt, auf welche ich hier nicht näher eingehen kann, daß die Wellenlänge der Grundschwingung eines etwa 1 mm dicken und etwa 25 cm langen, überall von Luft umgebene Kupferdrahtes nicht größer als der nach der Abrahamschen Formel berechnete Wert sein kann, sondern daß sie mit großer Wahrscheinlichkeit gleich diesem ist.²⁾

3. Da es nicht mehr möglich war, die Einwirkung des die obenerwähnten Sekundärleiter an einer oder zwei Stellen umschließenden Siegellacks exakt zu bestimmen, war es von Interesse, die Eigenperiode stabförmiger Leiter zu messen ohne Anwendung eines den Leiter umschließenden oder ihn in merkbarem Grade berührenden dielektrischen Körpers (mit Ausnahme der Luft). Derartige Resonanzversuche, bei welchen die betreffenden Sekundärleiter mittels dünner Seidenfäden aufgehängt waren und die Intensität der in ihnen erregten Schwingungen nach verschiedenen Methoden gemessen wurde, habe-

1) A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. **67**. S. 232. 1899. Längs etwa 1 mm dicken und noch dickeren Metalldrähten pflanzen sich Hertz'sche elektrische Schwingungen bekanntlich und wie ich mit einer Genauigkeit von etwa 0,3 Proz. experimentell bewiesen habe (Övers. af Finska Vet. Soc. Förh. LVIII. 1915—1916 A. Nr. 5), gleich schnell fort wie frei durch die Luft.

2) Beim Durchsehen meiner hier erörterten Abhandlung (Ann. d. Phys. **40**, S. 992—1022. 1913) habe ich folgende Druckfehler wahrgenommen, die bisher unberichtiggt geblieben sind:

S. 1003, Zeile 7 von oben steht 4,5 mm statt 4,5 cm.

S. 1003, " 18 " " " R_{11} statt R_1 .

S. 1014, " 11 " unten " 0,002 mm statt 0,02 mm.

Zwei andere Fehler habe ich früher (Ann. d. Phys. **45**, S. 622. 1914) berichtigt.

ich beschrieben in meiner oben, S. 359, Fußnote 2, zitierten Abhandlung (S. 43 und 54—62). In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse dieser Messungen und die entsprechenden nach den Formeln von Abraham, Oseen und Hallén berechneten Werte von $\frac{1}{2} \lambda_1$ zusammengestellt. Die Länge der Leiter ist mit l und ihr Querschnittsradius mit ϱ bezeichnet.

l cm	2ϱ cm	$\frac{1}{2} \lambda_1$ (in cm)			
		beob.	berechnet nach		
			Abraham	Oseen	Hallén
24,2	0,13	24,3	24,44	25,03	25,45
73,15	0,13	73,4	73,67	75,29	76,73
30,7	1,50	31,7	31,48	32,27	34,41

Während die nach der Abraham'schen Formel berechneten Werte von $\frac{1}{2} \lambda_1$ innerhalb der Fehlergrenzen mit den beobachteten Werten übereinstimmen, sind die nach der Oseen'schen und besonders die nach der Hallén'schen Formel berechneten Werte wesentlich größer. Der für den 1,5 cm dicken Leiter (einen Messingstab mit sphärisch abgerundeten Enden) durch Variieren der Eigenperiode des primären Erregers erhaltene Wert weicht jedoch verhältnismäßig wenig (um 0,6 cm) von dem nach Oseen berechneten Werte ab, obwohl die (in entgegengesetzter Richtung gehende) Abweichung von dem Abraham'schen Werte bedeutend kleiner ist (0,2 cm).

4. Wenn der 1,5 cm dicke Messingstab ausgenommen wird, bestanden alle von mir bisher untersuchten Sekundärleiter aus so dünnen Metalldrähten, daß eine Einwirkung der *Form der Drahtenden* auf die Eigenwellenlänge dieser Drähte kaum zu befürchten war. Die betreffenden Drähte waren von längeren Drähten mit einer Zange abgeschnitten worden, außerdem waren die Enden mit einer Feile etwas abgerundet. Durch sorgfältige Wellenlängenmessungen mittels stehender elektrischer Luftwellen stellte ich fest, daß die halbe Eigenwellenlänge des 22,9 cm langen und (mit Ausnahme des mittelsten Teiles) 1,3 mm dicken Meßresonators = 24,2 cm war, unabhängig davon, ob die Enden desselben eben abgeschliffen oder sphärisch abgerundet waren. Waren aber die Enden des Resonators konisch und scharf zugespitzt, so ergab sich für $\frac{1}{2} \lambda_1$ ein um nur etwa 1 mm kleinerer Wert. Nur in diesem Falle konnte also eine geringe Einwirkung von der Form der Drahtenden auf die Eigenwellenlänge beobachtet werden.

Um eine möglichst reine Wirkung zu erhalten, wurde bei diesen wie auch bei den später (zum Teil auch bei den vorher)

beschriebenen Versuchen der Erreger ohne parabolischen Reflektor benutzt. Die Wellen wurden an einem 2 m hohen und 1 m breiten, genau ebenen Stanniolspiegel reflektiert, wobei der Spiegel und der um 120 cm von ihm entfernte Erreger in dem großen Arbeitszimmer so aufgestellt waren, daß fremde Reflexionen möglichst vermieden wurden. Es wurde nur die Lage des ersten Minimums der elektrischen Kraft vor dem Spiegel und zwar möglichst genau bestimmt, da nach früherer Erfahrung die folgenden Minima bei der betreffenden Versuchsanordnung (Erreger ohne Reflektor) nicht gleich scharf ausgebildet waren. Durch frühere Messungen, bei welchen der Erreger mit parabolischem Reflektor versehen war und sich in viel größerer Entfernung vom Spiegel befand, habe ich mit demselben 22,9 cm langen Meßresonator (mit abgerundeten Enden) die Lagen mehrerer Knoten und auch die einiger Bäuche der stehenden elektrischen Wellen bestimmt und dadurch für $\frac{1}{2} \lambda_1$ genau denselben Wert (24,2 cm) erhalten, wie durch die jetzt ausgeführten Versuche. Bei allen diesen Versuchen waren der Meßresonator und der Erreger wenigstens sehr nahe isochron.

5. Bei den Messungen, die jetzt ausgeführt wurden, benutzte ich als Sekundärleiter (O_2) verhältnismäßig dicke Messing-

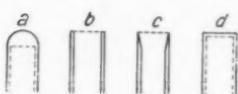


Fig. 1

stäbe von der Länge 23,10 cm, welche aus Messingröhren mit einem äußeren Durchmesser von 8,0, bzw. 16,0 mm und einer Wandstärke von 1,1 bzw. 1,2 mm hergestellt wurden und deren Enden sukzessiv die in Fig. 1 angegebenen Formen erhielten. Jeder von

diesen Leitern diente als Resonator bei der Bestimmung der Lage des ersten Minimums der elektrischen Kraft vor dem genannten großen Stanniolspiegel, während der (zu O_2 parallele) Erreger O_1 , dessen halbe Eigenwellenlänge, wie vorher, 24,2 cm war, in unveränderter symmetrischer Lage vor dem Spiegel stand. Die Eigenperiode von O_1 wich allerdings dann ein wenig von der von O_2 ab, aber diese Abweichung war in jedem Falle so gering, daß die Lage des erwähnten Minimums als charakteristisch für die Eigenschwingungen von O_2 angenommen werden konnte, welche viel schwächer gedämpft waren als die von O_1 . Zur Messung der Intensität der Sekundärschwingungen bediente ich mich bei den schließlichen Versuchen eines Thermoresonators geeigneter Form, dessen Eigenschwingungen durch einen in diesen Detektor eingeschalteten 4 cm langen und 0,02 mm dicken Manganindraht so stark gedämpft waren, daß er als indifferenter Detektor wirkte. Der eine, in einem Lack-

klümpchen eingebettete Endpunkt A dieses zu O_1 und O_2 senkrechten und zum Spiegel parallelen Detektors befand sich unverändert in unmittelbarer Nähe von O_2 , wobei er gleichzeitig mit O_2 und ohne Veränderung ihrer gegenseitigen Lage verschoben werden konnte. O_2 wurde von einer dünnen, bügelförmig gebogenen und mit dem Detektor fest verbundenen Glasröhre mittels zweier um ihn gelegter Seidenfäden getragen. Der Abstand zwischen A und dem oberen Ende von O_2 betrug etwa 3 cm. Als bei einem Versuche dieser Abstand zu 7 cm vergrößert wurde, hatte dies keine merkbare Einwirkung auf die gemessene halbe Wellenlänge, woraus hervorging, daß der Detektor auch nicht in seiner gewöhnlichen Lage (wo der in ihm durch die Schwingungen von O_2 induzierte Stromeffekt bedeutend größer war) die Kapazität, bzw. die Eigenperiode von O_2 merkbar vergrößerte. Der Mittelpunkt von O_2 befand sich selbstverständlich in der Äquatorialebene von O_1 und gleichzeitig in der zum Spiegel senkrechten, durch die Achsen von O_1 und O_2 gelegten Vertikalebene. Als Standardindikator wurde jetzt, wie auch früher, ein mit einem zweiten Spiegelgalvanometer verbundener Thermendetektor benutzt, der in unveränderter Lage hinter O_1 (etwas seitlich von ihm) aufgestellt war. Aus vorher erwähnter Ursache wurden die Messungen auf eine möglichst genaue Bestimmung der Lage des vor dem Spiegel befindlichen ersten elektrischen Knotens beschränkt, wobei es sich zeigte, daß in allen vorkommenden Fällen die Intensitätskurve der stehenden Wellen nicht innerhalb weiterer Grenzen aufgenommen zu werden brauchte als für Entfernungen vom Spiegel, die zwischen etwa 21 und 28 cm variierten. Die so erhaltenen Kurven hatten sehr scharf ausgeprägte Minimumstellen, welche mit einer Genauigkeit von etwa $\frac{1}{2}$ mm bestimmt werden konnten. Nachdem O_2 von dem Meßdetektor entfernt worden war, zeigte der Detektor bei einer entsprechenden Verschiebung einen schwachen Stromeffekt, welcher nur sehr langsam, und ohne durch ein Minimum zu passieren, zunahm, wenn der Detektor gegen O_1 verschoben wurde. Irgendwelche Interferenzwirkungen zwischem diesem in Abwesenheit von O_2 vorkommenden Stromeffekt und dem durch die Schwingungen von O_2 erzeugten konnten nicht beobachtet werden, weshalb jener nur additiv diesen vergrößert zu haben scheint. Bei den Versuchen war O_2 sehr sorgfältig parallel zum Spiegel orientiert, wobei der Abstand seiner Mittellinie vom Spiegel mit Hilfe eines kontrollierten Maßstabes möglichst genau bestimmt wurde.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse dieser Ver-

suche und die entsprechenden theoretisch berechneten Werte von $\frac{1}{2} \lambda_1$ zusammengestellt.

l cm	$2 g$ cm	Form der Enden (n. Fig. 1)	$\frac{1}{2} \lambda_1$ (in cm)			
			beob.	Abraham	Oseen	Hallén
23,10	0,80	a	23,6	23,59	24,20	25,55
23,10	0,80	b	23,9	23,59	24,20	25,55
23,10	0,80	c	23,7	23,59	24,20	25,55
23,10	0,80	d	24,2	23,59	24,20	25,55
23,10	1,60	a	24,6	24,55	24,81	28,73
23,10	1,60	b	24,8	24,55	24,81	28,73
23,10	1,60	d	24,9	24,55	24,81	28,73

Zur Prüfung, ob die Abweichung der halben Wellenlänge (24,2 cm) der primären Wellen von den beobachteten Werten von $\frac{1}{2} \lambda_1$ einen Einfluß auf die letztgenannten hatte, wurden die Messungen mit dem 1,6 cm dicken Sekundärleiter vom Typus d wiederholt, nachdem O_1 um 1,4 cm verlängert worden war. Die halbe Wellenlänge der primären Schwingungen war dann ebensoviel größer als der für $\frac{1}{2} \lambda_1$ vorher gefundene Wert (24,9 cm), als sie bei dem früheren Versuche kleiner als dieser war. Die Messungen ergaben jetzt für $\frac{1}{2} \lambda_1$ ganz denselben Wert (24,9 cm) wie vorher. Die Richtigkeit desselben wurde noch geprüft durch Messungen, bei welchen der Meßdetektor eine andere Form und Größe hatte, als der bis jetzt benutzte. Sowohl diese wie auch verschiedene andere Kontrollversuche von ganz anderer Art, deren Beschreibung hier zu weit führen würde (unter anderem auch eine direkte Abstimmung von O_1 zur Resonanz mit dem zuletzt erwähnten Sekundärleiter) ergaben Werte von $\frac{1}{2} \lambda_1$, die mit den entsprechenden oben angeführten sehr genau übereinstimmten.

Wie aus der Tabelle hervorgeht, stehen die nach der Abrahamschen Formel berechneten Werte in sehr gutem Einklang mit den für die Leiter, deren Endflächen vom Typus a waren, experimentell gefundenen Werten, welches erklärlich ist, weil die Form eines stabförmigen Leiters mit sphärischen Endflächen (deren Radius gleich dem des Querschnittes des Stabes ist) von der eines langgestreckten Rotationsellipsoids nur wenig abweicht. Ebenso stimmen die nach der Oseen'schen für zylindrische Leiter mit ebenen Endflächen abgeleiteten Formel berechneten Werte von $\frac{1}{2} \lambda_1$ mit den für derartige, aber verhältnismäßig dicke Leiter (vom Typus d) experimentell gefundenen Werten sehr gut überein. Die nach der Hallénschen Formel für Leiter der letztgenannten Form berechneten Werte

sind dagegen wesentlich größer als die beobachteten und scheinen demnach in keinem Falle den Ergebnissen meiner Messungen zu entsprechen, sei es, daß es sich um dünne oder um verhältnismäßig dicke stabförmige Leiter handelt. Es ist bemerkenswert, daß die Oseen'sche Formel, welche nach dem Gesagten auf grobe stabförmige Leiter mit ebenen Endflächen sehr gut anwendbar ist, nicht gültig ist für dünne Leiter von derselben Form (vgl. oben S. 361), wogegen die Abrahamsche Formel auch für sie gilt. Vielleicht verhält es sich so, daß für die vorher untersuchten stabförmigen Leiter von der Länge $l =$ etwa 24 cm und der Dicke $2\varrho = 0,18$ cm das Verhältnis $2\varrho/l$ schon so klein ist (etwa 0,5 Proz.), daß die Abweichung der Zylinderform von der eines Rotationsellipsoids mit der großen Achse = l und der kleinen Achse = 2ϱ vernachlässigt werden kann. Nach Lord Rayleigh¹⁾ ist es in der Tat zu erwarten, daß die Abrahamsche Formel für sehr dünne Drähte gültig ist, sei es, daß ϱ konstant ist oder nach den Enden des Drahtes hin abnimmt, vorausgesetzt, daß das Leitvermögen als vollkommen angenommen werden kann. Für $\frac{2\varrho}{l} \geq \frac{0,8}{23,1} = 0,035$ scheint die Oseen'sche Formel — wenigstens für nicht zu große Werte des genannten Verhältnisses — zu gelten, und wahrscheinlich liegt die untere Grenze ihrer Gültigkeit noch etwas niedriger, vielleicht bei $\frac{2\varrho}{l} =$ etwa 0,01.

Die für Hohlzylinder mit offenen Enden (*b* und *c*) erhaltenen Werte von $\frac{1}{2}\lambda_1$ sind ein wenig größer als die entsprechenden für Stäbe mit sphärischen Endflächen und kleiner als die für Stäbe mit ebenen Endflächen gefundenen und nähern sich in gewissem Grade diesen Werten, wenn die Wandstärke an den Enden der Hohlzylinder verkleinert bzw. vergrößert wird.

6. Aus der Resonanzkurve²⁾, welche der auf S. 4 erwähnten Bestimmung von $\frac{1}{2}\lambda_1$ für einen 24,2 cm langen und 1,3 mm dicken geradlinigen Kupferdraht zugrunde liegt, habe ich jetzt nachträglich auf gewöhnliche Weise³⁾ die Summe der Dämpfungsdekremente δ_1 und δ_2 des genannten, als Sekundärerreger benutzten Drahtes bzw. des mit ihm isochronen Thermoressonators ermittelt und dadurch erhalten $\delta_1 + \delta_2 = 0,85$. Nach früheren Messungen⁴⁾ war $\delta_1 = 0,44$. Für δ_1 ergibt sich

1) Lord Rayleigh, Phil. Mag. 8. Folge 6. S. 105. 1904.

2) Vgl. des Verf.s S. 359, Fußnote 2, zitierte Abhandlung, S. 43, Fig. 8, Kurve I.

3) Vgl. z. B. J. Zenneck, Elektromagnetische Schwingungen u. Drahtlose Telegraphie (1905). S. 1008.

4) Vgl. des Verf.s S. 359, Fußnote 2, zit. Abh., S. 154.

somit der Wert $0,85 - 0,44 = 0,41$. Dieser stimmt sogar exakt mit dem nach der Abrahamschen Theorie berechneten Wert $\delta_1 = 0,411$ überein. Nach Oseen wäre in diesem Falle $\delta_1 = 0,37$ und nach Hallén $\delta_1 = 0,495$, Werte, von welchen jener etwas kleiner und dieser etwas größer als der beobachtete ist. Daß δ_2 nur wenig größer als δ_1 ist, zeigt, daß die konsumptive Dämpfung beim Thermoresonator klein war im Verhältnis zu der Dämpfung durch Strahlung.

7. Durch Untersuchung der Potentialverteilung längs einem als Sekundärleiter (O_2) benutzten, 42,7 cm langen und 1,3 mm dicken geradlinigen Kupferdraht (es wurde diese Untersuchung mit Hilfe eines zu O_2 senkrechten und längs ihm verschiebbaren Detektors ausgeführt), habe ich neuerdings¹⁾ Oberschwingungen von sowohl gerader wie auch ungerader Ordnungsnummer an diesem Leiter nachgewiesen. Die folgende Tabelle enthält die aus diesen Versuchen hervorgehenden Werte der halben Wellenlänge ($\frac{1}{2} \lambda_n$) der sieben ersten Oberschwingungen ($n = 2 \dots 8$) und die entsprechenden, nach den Formeln von Abraham und Hallén berechneten Werte.

$$l = 42,7 \text{ cm}; 2 \varrho = 0,13 \text{ cm}$$

$\frac{1}{2} \lambda_n$	Beob. Wert in cm	Berechneter Wert (in cm) nach Abraham	Berechneter Wert (in cm) nach Hallén
$\frac{1}{2} \lambda_1$	—	43,06	45,14
$\frac{1}{2} \lambda_2$	21,4	21,45	21,99
$\frac{1}{2} \lambda_3$	14,2	14,27	14,53
$\frac{1}{2} \lambda_4$	10,6	10,70	10,85
$\frac{1}{2} \lambda_5$	8,5 ₆	8,56	8,65
$\frac{1}{2} \lambda_6$	7,1 ²⁾	7,13	7,20
$\frac{1}{2} \lambda_7$	6,1	6,11	6,16
$\frac{1}{2} \lambda_8$	5,3 ₅	5,35	5,385

Während die nach den Abrahamschen Formeln berechneten Werte mit den beobachteten exakt übereinstimmen, sind die nach Hallén berechneten Werte durchweg etwas größer, wobei die Abweichungen mit wachsender Ordnungsnummer der Schwingungen immer kleiner (auch prozentual) werden, so daß sie wenigstens für $n \geq 5$ innerhalb der Versuchsfehler liegen.

1) K. F. Lindman, Acta Acad. Aboensis, Math. et Phys. 6. Nr. 7. S. 33—56. 1931.

2) Dieser Wert ist aus neuen, jetzt ausgeführten Messungen hervorgegangen, durch welche objektiv nachgewiesen wurde, die die betreffende Eigenschwingung ($n = 6$) scharf ausgebildete Potentialknoten in den Entfernung 17,8, 10,7 und 3,6 cm vom Mittelpunkte des Leiters hatte. Die entsprechende frühere Bestimmung war mangelhaft und mißweisend.

Obwohl die Dämpfungsdekmemente der Oberschwingungen aus den Beobachtungen nicht berechnet werden konnten, zeigte jedoch die relative Schärfe, womit die Potentialknoten ausgebildet waren, daß die Dämpfung mit wachsenden Werten von n abnahm. Die Intensität der Eigenschwingungen nahm auch mit wachsender Ordnungsnummer ab, vorausgesetzt, daß die Grundschwingung des Sekundärleiters mit der des primären Erregers in Resonanz stand. Stand aber die Grundschwingung des Erregers in Resonanz mit der zweiten Oberschwingung des Sekundärleiters ($n = 3$), so war diese Oberschwingung viel stärker im Verhältnis zur Grundschwingung, als sie im vorigen Falle war. Wenn die Mitte des Sekundärleiters in leitender Verbindung mit der Erde stand, so konnten nur solche Eigenschwingungen des Leiters erregt werden, welche einen Knoten des Potentials an der Mitte des Leiters hatten, also die Grundschwingung und die geradzahligen Oberschwingungen ($n = 1, 3, 5$ usw.). Wirkte dagegen auf die Mitte des Leiters eine äußere periodische elektromotorische Kraft (eine elektrische Drahtwelle), welche in Resonanz mit einer Eigenschwingung stand, die einen Potentialbauch an der Mitte des Leiters hatte, also mit einer ungeradzahligen Oberschwingung, so entstanden nur ungeradzahlige Oberschwingungen ($n = 2, 4, 6 \dots$), wobei diejenige bei weitem die intensivste war, die in Resonanz mit der äußeren Kraft stand (das letztgenannte erinnert an die Erscheinung der optischen Resonanz). Allgemeiner konnte gezeigt werden, daß, wenn die elektrischen Schwingungen des Leiters durch eine in irgendeinem Punkte desselben primär wirkende gedämpfte Schwingungsbewegung erregt wurden, welche Potentialvariationen in diesem Punkte erzeugte, so kamen solche Eigenschwingungen des Leiters nicht zustande, für welche der genannte Punkt ein Knoten des Potentials war, wohl aber solche, für welche dieser Punkt ein Bauch des Potentials war. Dieses Ergebnis bildet ein elektrisches Analogon zu einem von Helmholtz¹⁾ für akustische Systeme abgeleiteten Satz, nach dem, „wenn man Schwingungen in einem Punkte des Systems erregt, der bei einem der betreffenden Eigentöne nicht in Schwingungen gerät, der betreffende Ton nicht erregt wird“.

8. Wie in einer früheren Arbeit²⁾ nachgewiesen wurde, war die halbe Wellenlänge ($1/2 \lambda_R$) der Grundschwingung des von mir benutzten geradlinigen, mit einem Thermoelemente ver-

1) H. v. Helmholtz, Vorl. über Theor. Physik. 3. S. 120. 1898.

2) K. F. Lindman, Acta Acad. Aboensis, Math. et Phys. 5.
Nr. 6. 1929.

sehenen Meßresonators¹⁾ im Mittel 8 Proz. größer als die geometrische Länge (R) des Resonators, wenn diese Länge zwischen den Grenzen 7,1 und 66,8 cm variiert wurde. Die Proportionalität zwischen $\frac{1}{2} \lambda_R$ und R war jedoch nicht exakt, indem die im Mittel etwa 2 Proz. (höchstens 4,6 Proz.) betragenden Abweichungen einen gewissen regelmäßigen Gang zeigten. Genauer läßt sich $\frac{1}{2} \lambda_R$ ausdrücken durch die Formel

$$\frac{1}{2} \lambda_R = R' (1 + \beta R'),$$

wo $R' = R (1 + \varepsilon_1) + \alpha$, $\alpha = 0,7$ cm, $\beta = 0,00105$ und ε_1 das Abrahamsche Korrektionsglied sind. Der Koeffizient β ist durch die dünnen Drähte des Thermoelementes und die Größe α durch die Ebonithülle desselben bedingt. Die Abweichungen der nach dieser Formel berechneten Wellenlängen von den beobachteten Werten betragen im Mittel nur 0,6 Proz. und höchstens 1,1 Proz. Auch für $R =$ etwa $11\frac{1}{4}$ m hat sich diese Formel als annähernd richtig erwiesen.

An demselben stabförmigen Resonator (von der Länge 66,3 cm) wurden Oberschwingungen zweiter und vierter Ordnung ($n = 3$ bzw. 5) nachgewiesen, deren Wellenlängen sich zu der der Grundschwingung fast genau so verhielten, wie man nach den Abrahamschen Formeln erwarten konnte. Weil der Resonator symmetrisch zur Äquatorialebene des Erregers orientiert war, konnten durch diese Versuche, bei welchen die Eigenperiode des Erregers variiert wurde, keine ungeradzahligen Oberschwingungen des Resonators nachgewiesen werden, obwohl solche bei ihm wahrscheinlich vorkamen.

Für das Dämpfungsdecrement (δ_2) der Grundschwingung des betreffenden Resonators erhielt ich folgende Werte:

$$R = 7,0 ; 12,0 ; 22,9 ; 40,5 ; 66,8 \text{ cm}; \\ \delta_2 = 0,54; 0,48; 0,44; 0,53; 0,61 \text{ em}.$$

Die Werte von δ_2 nahmen demnach mit wachsender Resonatorlänge zuerst etwas ab, wonach sie für $R >$ etwa 20 cm langsam zunahmen. Die letztgenannte Zunahme kann vielleicht zum Teil einer dämpfenden Einwirkung anderer, im Arbeitszimmer vorkommender Leiter (bzw. Leitungen) zugeschrieben werden. Ein Variieren des bei den Resonanzversuchen angewandten verhältnismäßig großen Abstandes zwischen Erreger und Resonator hatte jedoch keinen merkbaren Einfluß auf die Werte von δ_2 . Auf die Eigenperiode des Erregers und die des Resonators übten das Arbeitszimmer

1) K. F. Lindman, Ann. d. Phys. 38, S. 528. 1912.

die
nge
Die
akt,
be-
ang
mel

das
ist
Se α
gen
prob-
ens
mel

nge
ord-
sich
man
Veil
gers
die
ad-
en,

ng

so-
em
iel-
im
ge-
nz-
des
rk-
ode
ner

und die in demselben vorkommenden Gegenstände, auch wenn diese Leiter verhältnismäßig lang waren, keinen merkbaren Einfluß aus, wie durch besondere Versuche festgestellt wurde.

9. Die halbe Wellenlänge ($\frac{1}{2} \lambda_0$) der Grundschwingung des bei den Versuchen benutzten, aus zwei 1,5 cm dicken (an den Enden abgerundeten) Messingstäben zusammengesetzten Hertz'schen Oszillators¹⁾ war im Mittel 23 Proz. größer als die totale Länge (O) des Oszillators, wenn O zwischen 10,4 und 59,8 cm variiert wurde. Für $O = 5,4$ cm war $\frac{1}{2} \lambda_0 = 1,46 O$. Diese Abweichung erklärt sich hauptsächlich durch die im Verhältnis zur Länge recht großen Dicke dieses kurzen Oszillators. Für $O = 123$ cm war $\frac{1}{2} \lambda_0 = 1,18 O$.

Genauer läßt sich $\frac{1}{2} \lambda_0$ ausdrücken durch die Formel

$$\frac{1}{2} \lambda_0 = O' (1 + \beta \sqrt{O'}) ,$$

wo $O' = O (1 + \varepsilon_1) + \alpha$, $\alpha = 1,2$ cm, $\beta = 0,024$ und ε_1 das Abrahamsche Korrektionsglied sind. Die Konstante α ist durch den Petroleumbehälter des Oszillators und β durch die Funkenstrecke in der Mitte desselben bedingt. Im Gebiete $O = 10,4$ bis 59,8 cm gilt diese Formel mit Abweichungen von im Mittel 0,75 Proz. (höchstens 1,7 Proz.). Für $O = 5,4$ cm ist die Abweichung 0,3 cm oder 3,8 Proz.²⁾

Für das Dämpfungsdekkrement (δ_1) der Grundschwingung des Erregers wurden die nachstehenden Werte erhalten:

$$O = 10,4; 19,5; 35,5; 59,8 \text{ cm}$$

$$\delta_1 = 2,0; 0,78; 0,85; 0,93 \text{ cm.}$$

Mit wachsender Oszillatortlänge nahm also δ_1 zunächst schnell ab, um dann, nachdem $O >$ etwa 18 cm geworden war, allmählich zuzunehmen. In dem untersuchten Gebiet war das Dekrement des Erregers stets größer als das des Thermoresonators (vgl. oben). Wenn man die entsprechenden Strahlungsdekremeante berechnet, so findet man für sie Werte, die (mit einer Ausnahme) größer als die Hälfte der obigen, auf die totale Dämpfung bezogenen Dekremeante (δ_1) sind. Daselbe gilt in noch höherem Grade für die Dekremeante des Thermoresonators. Die Strahlungsdämpfung beider Leiter war also dominierend.

1) K. F. Lindman, Ann. d. Phys. 38, S. 527. 1912.

2) Versuche mit einigen anderen stabförmigen Erregern, die ich neulich ausgeführt habe, zeigten, daß der obige Ausdruck für $\frac{1}{2} \lambda_0$ auch auf sie anwendbar war, falls α und β andere, durch die spezielle Beschaffenheit dieser Erreger bedingte Werte erhielten.

Die Abrahamschen Formeln gelten auch sehr genau für das Verhältnis der Wellenlängen der Oberschwingungen (gerader Ordnung) zur Wellenlänge der Grundschwingung des betreffenden Oszillators. Ungeradzahlige Oberschwingungen konnten offenbar durch Messungen in der Äquatorialebene des Oszillators nicht nachgewiesen werden. Daß Oberschwingungen dieser Art, wegen des Vorkommens des primären Funkens in der Mitte des Erregers, tatsächlich nicht ausgebildet werden bei stabförmigen Hertzschen Oszillatoren, habe ich in meiner S. 367, Fußnote 4, zitierten Arbeit auf verschiedene Weise experimentell festgestellt.

Wenn der Primärfunke eine exzentrische Lage hat, d. h. wenn man mit einem *unsymmetrischen Erreger* zu tun hat, so ist die Verteilung des elektrischen Schwingungszustandes des Leiters derart verändert, daß es dann nicht ausgeschlossen erscheint, daß sowohl geradzahlige wie auch ungeradzahlige Oberschwingungen bei einem solchen Erreger vorkommen können.¹⁾ Durch auf geeignete Weise ausgeführte Resonanzversuche (mit dem Resonator in etwas geneigter Stellung ober- bzw. unterhalb der Äquatorialebene) und durch Untersuchung der Potentialverteilung längs derartigen unsymmetrischen, aber stabförmigen Erregern konnte die Richtigkeit dieser Vermutung bewiesen werden (es wurden Oberschwingungen erster wie auch zweiter Ordnung nachgewiesen), wobei auch der Einfluß der exzentrischen Lage des Primärfunkens auf die Wellenlänge und die Dämpfung untersucht wurde.²⁾ Es zeigte sich u. a., daß der durch den Primärfunken bedingte Zuwachs der Wellenlänge der Grundschwingung abnahm, wenn der Funke eine unsymmetrische Lage erhielt, und daß das Dämpfungsdecrement dieser Schwingung mit wachsender Exzentrizität des Funkens zunahm. Die beiden verschieden langen Stäbe des Erregers veranlaßten besondere Systeme von Eigenschwingungen, die mit denjenigen Schwingungen superponierten, welche der Erreger als Ganzes vollführte.

Versuche wurden auch mit einem unsymmetrischen Erreger ausgeführt, dessen kürzerer Stab durch einen zum Erreger senkrechten Kupferdraht mit der Erde verbunden war (die Periode der Grundschwingung war dann in gewissem Grade von der Lage des Anbringungspunktes der Erdleitung auf dem Stabe abhängig) und schließlich noch mit einem Erreger, dessen entweder längerer oder kürzerer Stab an seinem

1) Vgl. J. Zenneck, a. a. O., S. 519.

2) Vgl. des Verf.s S. 366, Fußnote 1, zit. Abb.

Ende in direkter Berührung und dem Mittelpunkte der äußeren metallischen Bodenscheibe einer Leidener Flasche stand, während die innere Belegung der Flasche mit der Erde leitend verbunden war. Die Wellenlänge der Grundschwingung des letztgenannten Oszillators war, wie man auch erwarten konnte, doppelt so groß wie die der Grundschwingung des entsprechenden freistehenden (mit keinem angehängten Kondensator versehenen) Erregers. Nahezu harmonische Oberschwingungen ($n = 3, 5, 7$ und 9) wurden auch bei dem erwähnten Oszillator nachgewiesen. Sein frei endigender Stab vollführte außerdem Eigenschwingungen mit einem Potentialknoten an der Funkenstrecke und einem Bauch an dem freien Ende.

Zusammenfassung

1. Weil die theoretischen Untersuchungen von Abraham, Oseen und Hallén zu wesentlich verschiedenen Ergebnissen bezüglich des Verhältnisses der Wellenlänge (λ_1) der Grundschwingung eines stabförmigen elektrischen Oszillators zur Länge des Leiters geführt haben, hat Verf. jetzt seine früheren diesbezüglichen Messungen näher geprüft und sie durch neue Messungen ergänzt. Es hat sich dabei u. a. folgendes ergeben. Wenn der (als Sekundärerreger benutzte) Leiter aus einem geradlinigen 0,7—1,3 mm dicken und 24—73 cm langen Kupferdraht (von konstantem Querschnitt) bestand, der überall von Luft umgeben war und dessen Enden entweder abgerundet oder scharf (eben) abgeschnitten waren, so standen die beobachteten Werte von λ_1 innerhalb der Fehlergrenzen im Einklang mit den entsprechenden nach der Abrahamschen Theorie berechneten Werten. Bei sehr dünnen (0,02 mm dicken) Drähten machte sich ein Einfluß des Materials auf λ_1 geltend. Es wurden auch Versuche mit 8,0 bzw. 16,0 mm dicken und 23,10 cm langen stabförmigen Leitern verschiedener Endform (a, b, c, d in Fig. 1) ausgeführt. Wenn die Endflächen dieser Leiter eine sphärische Form (mit einem Radius = dem des Querschnittes der Leiter, Typus a) hatten, so standen die beobachteten Werte von λ_1 in sehr gutem Einklang mit den nach Abraham berechneten Werten. Ebenso stimmen die für die genannten, verhältnismäßig dicken Leiter mit ebenen Endflächen (Typus d) experimentell gefundenen Werte von λ_1 mit den nach der Oseenschen Theorie berechneten Werten sehr gut überein. Die nach Hallén berechneten Werte sind durchweg wesentlich größer als die beobachteten.

2. Das aus einem früheren Resonanzversuch jetzt ermittelte Dämpfungsdecrement ($\delta = 0,41$) der Grundschwingung eines

24,2 cm langen und 1,3 mm dicken geradlinigen Kupferdrahtes stimmt sogar exakt mit dem nach der Abrahamschen Theorie berechneten Werte ($\delta = 0,411$) überein, während die Theorie von Oseen und Hallén etwas abweichende Werte ergeben.

3. Auch diejenigen Werte, welche Verf. für die Wellenlängen der Oberschwingungen (von sowohl gerader wie auch ungerader Ordnung) eines 42,7 cm langen und 1,3 mm dicken geradlinigen Kupferdrahtes erhalten hat, stimmen mit den nach den Abrahamschen Formeln berechneten Werten exakt überein, während die nach Hallén berechneten Werte etwas größer sind. Je nach der Art der Erregung konnten sowohl geradzahlige wie auch ungeradzahlige oder nur geradzahlige oder nur ungeradzahlige Eigenschwingungen erregt werden.

4. Beziüglich derjenigen Messungsergebnisse, welche sich auf die Eigenwellenlängen und die Dämpfung linearer, mit einem Thermoelement versehener Resonatoren und stabförmiger, eine Funkenstrecke enthaltender Oszillatoren (auch unsymmetrischer Erreger bzw. solcher mit Erdleitung oder mit angehängtem Kondensator) beziehen, muß hier auf §§ 8 und 9 verwiesen werden.

Abo (Finnland), Physikalisches Institut der schwedischen Universität (Akademie), Januar 1932.

(Eingegangen 15. Januar 1932)

**Über den Umladungsquerschnitt
von Wasserstoffmolekülen
gegenüber langsamen Protonen**

Von Heinrich Bartels

(Mit 3 Figuren)

Problemstellung

Umladungsquerschnittsmessungen von Goldmann¹⁾, die mit Protonen von 0,5—4 kV Geschwindigkeit in Wasserstoff ausgeführt wurden, hatten als Ergebnis die Zunahme des Umladungsquerschnitts von Wasserstoffmolekülen gegenüber Protonen mit wachsender Protonengeschwindigkeit gezeigt. Untersuchungen des Verf.²⁾ über Umladungen von Wasserstoffkanalstrahlen in Wasserstoff — in dem Geschwindigkeitsgebiet von 15—30 kV — ergaben in Übereinstimmung mit Rüchardt³⁾ mit zunehmender Kanalstrahlengeschwindigkeit kleinere Umladungsquerschnitte. Da die von Goldmann und dem Verf. in den erwähnten Geschwindigkeitsgebieten für den Umladungsquerschnitt erhaltenen Kurvenzüge Teile einer zusammenhängenden Querschnittskurve bilden müssen, so ist in dem Geschwindigkeitsgebiet von 4—15 kV das Umladungsmaximum für Protonen in Wasserstoff zu erwarten. Die Messung der Umladungsquerschnitte in diesem Zwischengebiet ist das Ziel dieser Arbeit gewesen.

Methode

Die von mir benutzte Methode ist bereits beschrieben worden.⁴⁾ Gemessen wurde in dem Druckbereich von $8 \cdot 10^{-4}$ mm Hg bis $2 \cdot 10^{-3}$ mm Hg im Umladungsraum. Die Umladungsquerschnitte konnten auf zweierlei Weise berechnet werden.

1. Es sei J_0 die Zahl der positiven H-Teilchen, die in den Umladungsraum eintreten, J die Zahl der positiv gebliebenen H-Teilchen nach der Durchquerung der Gasstrecke von der Länge x . Dann gilt $J = J_0 e^{-\alpha x}$, wobei α die Größe des Umladungsquerschnittes darstellt. Dieser Ansatz gilt hier bei der

1) F. Goldmann, Ann. d. Phys. [5] **10**, S. 460. 1931.

2) H. Bartels, Ann. d. Phys. [5] **6**, S. 957. 1930.

3) E. Rüchardt, Ann. d. Phys. **71**, S. 377. 1923.

4) H. Bartels, a. a. O.

Bestimmung der Umladungsquerschnitte unter zwei Voraussetzungen:

a) Die Wahrscheinlichkeit für einen Zusammenstoß zwischen Proton und Gasmolekül muß so klein sein, daß Umladungen vom neutralen in den positiven Zustand des H-Teilchens (Rückwärtsumladungen) ausgeschlossen sind. Dies läßt sich experimentell durch die Wahl niedriger Drucke leicht verwirklichen.

b) Der Quotient J/J_0 darf sich einzig und allein aus der Zahl der zu Umladungen führenden Stöße ergeben. Wegen der engen Kapillaren, durch die der Umladungsraum von der unter Hochvakuum befindlichen übrigen Apparatur getrennt ist, könnte

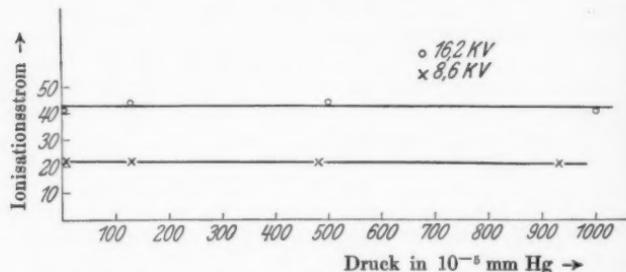


Fig. 1. Streuung von H^+ -Kanalstrahlen in H_2 als Funktion des Gasdrucks im Umladungsraum

J/J_0 durch Streuungsabsorption der Kanalstrahlen im Wasserstoffgas des Umladungsraumes gefälscht werden. Das ist aber nicht der Fall, wie Fig. 1 zeigt, in der für zwei verschiedene Geschwindigkeiten die Kanalstrahlintensitäten in Abhängigkeit vom Gasdruck aufgetragen sind.

Es kommt — gleichgültig welcher Druck im Umladungsraum herrscht — stets der gesamte Kanalstrahl zur Untersuchung. Das im Umladungsraum befindliche Gas hat also nur auf die Zusammensetzung des Kanalstrahls aus positiven und neutralen H-Teilchen einen Einfluß.

2. Die Umladungsquerschnitte werden nach der Wienschen Formel¹⁾ berechnet:

$$Q(1+w) = \frac{1}{x} \ln \frac{\frac{n_+}{n_0} + 1}{\frac{n_+}{n_0} - w}$$

1) W. Wien, Sitzungsber. d. kgl. Preuß. Akad. d. Wiss. 27. Juli 1911, S. 773—786.

$(Q$ = Umladungsquerschnitt, w = Umladungsgleichgewicht,
 x = Länge des Umladungsraumes,
 $\frac{n_+}{n_0}$ = das Verhältnis der positiven zu den neutralen
H-Teilchen im Kanalstrahlbündel).

Da die Wien sche Formel das Umladungsgleichgewicht, das sich im Kanalstrahlbündel bei höheren Drucken einstellt, berücksichtigt, kann der Umladungsquerschnitt für einen beliebigen

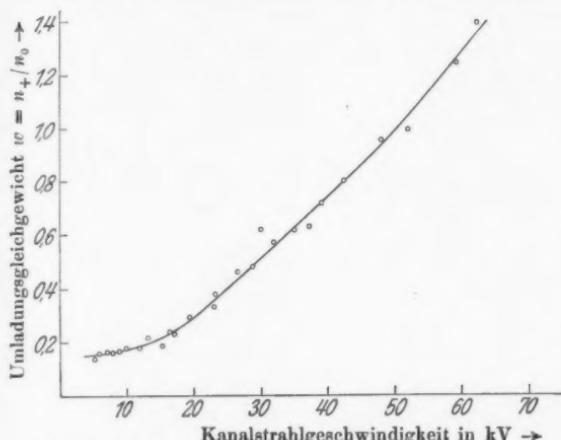


Fig. 2. Umladungsgleichgewicht für H^+ -Kanalstrahlen in H_2 als Funktion ihrer Geschwindigkeit

Druck im Umladungsraum bestimmt werden. Die Kenntnis der Umladungsgleichgewichtswerte w ist dabei notwendig. Wir finden diese in Fig. 2.

Die Umladungsgleichgewichtswerte ergänzen die früheren Messungen des Verfs¹⁾ nicht nur in das Gebiet langsamer, sondern auch schneller Kanalstrahlen. Die Punkte der Fig. 2 sind mit großem Meßmaterial belegt, besonders soweit die w -Werte für die Berechnung der Umladungsquerschnittswerte in Frage kamen.

Ergebnisse

Die auf den beiden oben erwähnten Wegen berechneten Umladungsquerschnitte sind in guter Übereinstimmung. Fig. 3

1) H. Bartels, a. a. O.

zeigt den Verlauf der Umladungsquerschnittskurve in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der Kanalstrahlen.

In dem Geschwindigkeitsgebiet von 0,5 bis 4 kV finden wir Meßpunkte von Goldmann¹⁾, zwischen 4,4 und 16 kV die Werte des Umladungsquerschnittes aus vorliegender Arbeit. Den Meßpunkten zwischen 15 und 30 kV liegen frühere Messungen des Verf.s²⁾ zugrunde. Das Umladungsmaximum liegt bei etwa 7 kV.

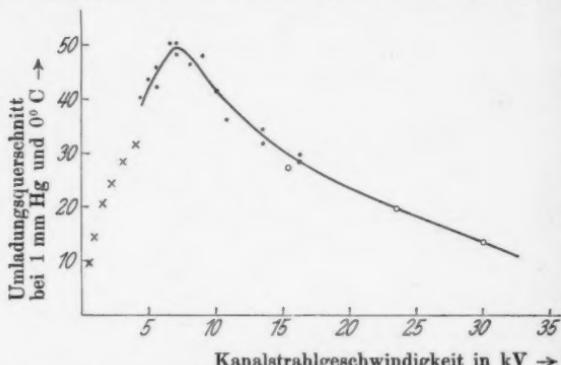


Fig. 3. Umladungsquerschnitt von H_2 -Molekülen als Funktion der Kanalstrahlgeschwindigkeit

es sei darauf hingewiesen, daß bei dieser Geschwindigkeit nach einfachen stoßmechanischen Überlegungen gerade die Ionisierungsenergie vom Proton an das ruhende Wasserstoffmolekül übertragen werden kann. Die e-Voltgeschwindigkeit von 7 kV entspricht einer Lineargeschwindigkeit von $1,17 \cdot 10^8$ cm/sec.

Zusammenfassung

Es wurde der Umladungsquerschnitt von H_2 -Molekülen gegenüber H^+ -Kanalstrahlen in dem Geschwindigkeitsgebiet von 4 bis 16 kV gemessen. Der Umladungsquerschnitt überschreitet bei etwa 7 kV ein Maximum. Die Messungen schließen sich an die Ergebnisse von Goldmann und frühere Messungen des Verf.s gut an.

1) F. Goldmann, a. a. O.

2) H. Bartels, a. a. O.

Tübingen, Physikal. Institut d. Universität, 20. Januar 1932

(Eingegangen 22. Januar 1931)

ngig

n wir
Verte
Meß
n des
7 kV

n

nach
nisie
olekal
7 kV
m/sec

skulen
gebiet
über
liefer
ungen

1992

X